



Open Archive TOULOUSE Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in : <http://oatao.univ-toulouse.fr/>
Eprints ID : 18136

To cite this version :

Lahitte, Jean-François *Nanomatériaux et modification de surface: de la recherche fondamentale à la mise en place d'un procédé.* (2017)
[HDR]

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

Habilitation à Diriger les Recherches de l'Université Paul Sabatier- Toulouse III

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

**Nanomatériaux et modification de surface: de la recherche fondamentale
à la mise en place d'un procédé**

Jean-François LAHITTE

Maître de Conférences

Soutenue le 11 juillet 2017 à Toulouse

Université Toulouse III

Jury

| | | |
|----------------------|---------------------------|------------|
| Pr. Anne JONQUIERES | ENSIC - Nancy | Rapporteur |
| Pr. Catherine FAUR | Université de Montpellier | Rapporteur |
| Pr. Eric SCHAEER | ENSIC - Nancy | Rapporteur |
| Pr. Mathias DESTARAC | Université Paul Sabatier | Président |
| Dr. Daniel GRANDE | CNRS-ICMPE Thiais | Examineur |
| Pr. Patrice BACCHIN | Université Paul Sabatier | Examineur |

1 Table des matières

| | | |
|-------|---|----|
| 2 | Introduction | 4 |
| 3 | Synthèse de matériaux hybrides par le procédé Sol-Gel | 6 |
| 3.1 | Synthèse de polysilazane | 7 |
| 3.2 | Synthèse de verre hybride SiO ₂ /polysilazane par voie Sol-Gel | 9 |
| 4 | Nano-objet : objet d'étude | 12 |
| 4.1 | Synthèses de macromonomères de polystyrène ω-vinylbenzyles par polymérisation anionique | 13 |
| 4.2 | Synthèse de polymacromonomère de polystyrène par catalyse de coordination | 16 |
| 4.3 | Etudes physico-chimiques des poly(macromonomère)s de PS | 18 |
| 4.4 | Conclusions et perspectives | 21 |
| 4.5 | Publications issues de ma thèse | 22 |
| 5 | Les copolymères | 24 |
| 5.1 | Copolymères et bitume | 24 |
| 5.2 | Conception de membranes de technologie fibres creuses à base de polymères et/ou copolymères à blocs | 25 |
| 6 | Les nanoparticules au service de la médecine | 27 |
| 6.1 | Mise au point d'agents de contraste nanoparticulaires | 28 |
| 6.2 | Evaluation des propriétés de contraste <i>in vitro</i> et <i>in vivo</i> des nanoparticules en imagerie IRM | 29 |
| 7 | Elaboration de membranes de filtration polymères nanostructurées ou nanofonctionnelles | 32 |
| 7.1 | Elaboration de membranes poreuses par polymérisation de microémulsions | 32 |
| 7.2 | Conclusions et perspectives | 37 |
| 7.3 | Elaboration de membranes de filtration à empreintes moléculaires | 38 |
| 7.4 | Elaboration de membranes de filtration polymères catalytiques | 41 |
| 7.4.1 | Etat de l'art de la recherche sur les membranes catalytiques polymères | 42 |
| 7.4.2 | Développement de réacteurs membranaires polymères catalytiques | 53 |
| 7.5 | Bilans et perspectives sur les réacteurs membranaires catalytiques | 76 |
| 7.5.1 | Bilan de mes recherches sur les réacteurs membranaires catalytiques | 76 |
| 7.5.2 | Perspectives sur les réacteurs membranaires catalytiques | 79 |
| 7.6 | Publications | 82 |

| | | |
|--------|---|------------------------------------|
| 8 | Nouvelles thématiques de recherches associées aux membranes réactives..... | 84 |
| 8.1 | ELaboration d'une Electrode MEmbraNaire pour le Traitement ou la réaction de matière Organique | 84 |
| 8.2 | Modification de Membrane pour le contrôle du Biocolmatage..... | 87 |
| 8.3 | Multicouches multifonctionnelles de polyelectrolytes pour des applications en filtration membranaire utilisant le concept de couches sacrificielles | 90 |
| 8.4 | Utilisation de membranes biodégradables pour la réparation des vaisseaux lymphatiques lors du chylothorax..... | 92 |
| 9 | Positionnement de mes travaux | 95 |
| 9.1 | Positionnement de mes travaux au sein du thème Membranes | 95 |
| 9.2 | Positionnement de mes travaux au sein du LGC..... | 97 |
| 9.3 | Positionnement de mes travaux au niveau international | 99 |
| 9.4 | Coopérations..... | 101 |
| 10 | Activités scientifiques annexes | 103 |
| 11 | Curriculum vitae..... | 106 |
| 12 | Encadrement doctoral et scientifique : | 107 |
| 13 | Enseignements..... | 111 |
| 14 | Productions scientifiques..... | 113 |
| 14.1 | Publications dans des journaux à comités de lecture:..... | 113 |
| 14.2 | Communications des travaux de recherches dans des congrès internationaux..... | 115 |
| 14.2.1 | Présentations orales | 115 |
| 14.2.2 | Présentations affichées | 119 |
| 14.3 | Communications des travaux de recherches dans des rencontres ou congrès nationaux | 120 |
| 14.3.1 | Présentations orales | 120 |
| 14.3.2 | Présentations affichées | 120 |
| 15 | Références | 121 |
| 16 | Abréviations | 137 |
| 17 | Sélection de 5 publications..... | Erreur ! Signet non défini. |

Préface

Ce mémoire d'habilitation à diriger les recherches décrit mes activités de recherches, la manière dont je les ai choisies, menées, orientées et dirigées depuis mon stage de DEA jusqu'à ma situation actuelle, maître de conférences au Laboratoire de Génie Chimique et à l'université Toulouse 3. J'ai mené ces recherches dans huit laboratoires différents ce qui m'a permis de rencontrer un grand nombre de chercheurs œuvrant dans de multiples domaines de la science. Cela a renforcé mon gout pour les collaborations et les recherches interdisciplinaires. Quand il s'est agi de porter un œil sur ce parcours s'étalant sur une vingtaine d'années pour en rendre compte, j'y ai cherché un fil conducteur. Je vous propose donc de découvrir mon parcours en suivant d'une part la voie des nanomatériaux, d'objets d'études à objets appliqués à la production industrielle et d'autre part la modification de surface, pour intégrer ces nanomatériaux ou donner une nouvelle fonctionnalité à un support. Pour mettre ceci en perspective, je vous propose d'abord une courte autobiographie décrivant les choix qui m'ont amené ici aujourd'hui.

Je suis né à Dax, dans la partie des Landes que l'on appelle la Chalosse, berceau de mes ancêtres. Nuls scientifiques dans ce lignage mais des hommes et femmes qui travaillaient la terre, la vigne, le fer, le blé et le tissu. L'école de la république a ainsi pu permettre au descendant de métayers et laboureurs que je suis d'effectuer des études universitaires, d'obtenir un doctorat puis d'enseigner et mener des recherches à l'université. Je la remercie donc ici, elle qui ne l'est que trop rarement pour non seulement m'avoir donné des connaissances mais plus important encore, pour m'avoir fait découvrir et développer mon esprit critique. Je pense que je dois à monsieur Maurice, fascinant professeur de mathématiques et de sciences naturelles, humaniste et pédagogue, mon gout très tôt développé pour les sciences. Je le remercie donc ici infiniment et lui dédie ce mémoire. Une autre rencontre qui allait elle aussi me rapprocher des sciences et l'envie d'y consacrer ma vie est celle d'un autodidacte, Philippe Dupouy, fondateur de l'observatoire astronomique amateur de Dax. A son contact, j'ai bien sur appris le ciel et l'intérêt de la science mais aussi la façon de transmettre sa passion et son savoir.

Les choses sérieuses ont commencé avec l'obtention d'une maîtrise de chimie à l'université de Bordeaux 1 (1997) suivie d'un DEA « chimie des polymères » dans la même université (1998). Le stage de recherche du DEA au sein du LCPO (équipe d'Alain Soum) et de l'ICMCB (équipe d'Etienne Duguet) fut pour moi l'occasion de rencontrer pleinement le monde de la recherche académique et en particulier celui de la chimie des polymères et des matériaux et des sujets de recherches se situant aux interfaces de plusieurs domaines.

Après un interlude de 10 mois passé sous les drapeaux au sein du 17^{ième} régiment d'artillerie (1999), avec pour mission d'assurer la sécurité du centre d'essai des Landes, pour formation apprendre à chanter fort et à marcher au pas et malgré un grade de brigadier-chef, l'obtention de la médaille de bronze de la défense nationale et une formation me permettant d'être vigile et agent de sécurité, je décidais quand même de poursuivre mes études. Commença alors ma période Alsacienne.

Je souhaitais orienter ma recherche vers des sujets académiques. Sous la recommandation d'Alain Deffieux, j'intégrais l'équipe de Pierre Lutz et de Frédéric Peruch pour réaliser ma thèse à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg (1999-2002). J'y travaillais sur la synthèse de polymacromonomères. L'apprentissage de la polymérisation anionique vivante et contrôlée auprès de Frantz Isel fut pour moi une école très formatrice de la patience et des bonnes pratiques de laboratoire. La rencontre quotidienne et les échanges tant scientifiques qu'humains avec des personnalités et chercheurs hors du commun fut tout aussi riches d'enseignements. Mes deux directeurs de thèses m'ont laissé une grande liberté dans la manière de mener à sa fin mon projet de thèse tout en m'épaulant lors des moments de doutes et de choix décisifs. Cette confiance m'a permis d'apprendre pendant ces 3 ans la manière de mener, diriger et gérer un projet scientifique, qui pour l'instant, n'était pas celui d'une équipe, mais essentiellement le mien.

Puis je quittais le Bas-Rhin pour le Haut-Rhin, en rejoignant l'équipe de Gérard Riess à l'université de Haute-alsace de Mulhouse, où je développais la synthèse de copolymères triblocs par voie anionique comme matériau modèle pour un industriel du pétrole (2003).

Une réflexion sur les secteurs prometteurs me fait alors me tourner vers les nanomatériaux et j'accepte la proposition de Marie-Hélène Delville de rejoindre son équipe à l'ICMCB (Université Bordeaux 1) ainsi que celle de François Franconi du RMSB (Université Bordeaux 2) en tant qu'ingénieur valorisation (2004). J'y travaille à développer des nanoparticules possédant des propriétés d'agent de contraste pour l'IRM. J'ai pris un grand plaisir à y développer une recherche à l'interface des matériaux, de la biologie et de la spectroscopie.

Ma réflexion concernant les nanomatériaux en tant que sujets de recherches majeurs fut confirmée par les thématiques scientifiques associées aux postes d'enseignant-chercheurs ouverts en 2005 puisque 10 descriptions de postes concernaient ce champ de recherche et c'est ainsi que je rejoignis l'équipe « Fibre Creuse » du LGC pour y développer des membranes nanostructurées ou nanofonctionnelles (2005).

Je présente donc ici ces 20 années de recherches, en exposant les principaux résultats issus directement de mes travaux (DEA, thèse) et des travaux de recherches que j'ai dirigés (stagiaires IUT, master, doctorants, post-doc).

2 Introduction

Nano, qui se rapporte à 10^{-9} à l'unité de mesure. Cette définition ne permet pas en elle-même de comprendre l'intérêt d'une telle échelle et l'engouement, les espoirs et les craintes qu'elle suscite. Après tout, un millilitre n'est rien de moins qu'un nano mètre cube. Mais à y regarder de plus près, le comportement d'un millilitre d'eau est déjà bien différent de celui d'un mètre cube. Alors que la gravité imposera à ce volume d'un mètre cube de matière l'essentiel de son comportement, ce sont les forces capillaires, les énergies de surface qui régiront le comportement d'un millilitre. Les outils à mettre en place pour appréhender et comprendre ces deux échelles seront différents. Il en sera de même du passage du mètre vers le nanomètre, avec un élément de taille, le rapprochement des dimensions de l'objet vers les dimensions de l'atome. En cela, on pourrait penser que la chimie œuvre déjà à la compréhension du nano depuis Lavoisier voire Démocrite. C'est à cette échelle que se déroulent les réactions chimiques, par rencontre, rupture, échange d'atomes et d'électrons. Mais l'échelle atomique est encore l'échelle de la molécule, l'intérêt du nano commence juste au-dessus, quand l'assemblage de quelques atomes ou molécules permet d'accéder aux nanomatériaux et par la même à de nouvelles propriétés qui ne sont ni celle de la molécule, ni celle de la matière massive. Nous sommes alors dans le domaine des nano-objets dont les applications définissent les nanotechnologies.

La différence fondamentale avec l'approche chimique classique est que l'on souhaite manipuler, contrôler, structurer à sa guise et sans subir les atomes et les molécules à cette échelle. C'est ce qu'appelait de ses vœux Richard Feynman en 1959 dans son article *There's plenty of room at the bottom*¹. Depuis cette pensée fondatrice, les nano-objets sont devenus réalité aussi bien grâce à la chimie qui permet de les obtenir qu'à la physique qui permet de comprendre leur formation et de les caractériser. Pouvant être simple objet d'étude singulier, vecteur de fonction ou réactif, le champ de leurs potentielles applications n'a cessé de s'élargir dans l'esprit des chercheurs et dans leurs erlenmeyers. Ils sont aussi au cœur de l'innovation technique et s'annoncent comme porteur de solutions ou d'améliorations pour les produits d'aujourd'hui et de demain. Toutefois, ces promesses ne sont tenues que si l'on maîtrise les procédés qui permettent de les élaborer, de les intégrer ou de les utiliser.

Ce mémoire expose mes recherches et mes réflexions sur les nanomatériaux, d'objets d'études à objets appliqués à la production industrielle. Je présente les travaux réalisés dans différents champs disciplinaires tout en montrant leur intégration dans un procédé et l'intérêt que l'approche expérimentale et théorique multiéchelle peut avoir dans cette démarche.

Je montre, en m'appuyant sur mes travaux concernant les membranes catalytiques chargées en nanoparticules métalliques, comment cette approche multiéchelle d'un procédé permet de comprendre le mode de fonctionnement et l'efficacité d'un nanomatériau. La prise en compte des phénomènes mises en jeux lors de la conduite du procédé (diffusion, convection, hydrodynamique...) permet aussi de choisir les méthodes de caractérisations plus pertinentes du matériau et de proposer quels pourraient être les changements chimiques ou physiques à apporter au matériau pour en augmenter l'efficacité. Cette approche nous a ainsi permis de développer des réacteurs membranaires catalytiques dont le mode de fonctionnement en continu permet d'atteindre des efficacités et des sélectivités largement supérieures à celles obtenues avec réacteur discontinu.

Ainsi, prendre conscience depuis le début du processus de recherche que le matériau développé devra être par la suite intégré dans un procédé permet de diminuer le risque d'aboutir à une impasse par la suite.

C'est dans cette voie que j'ai choisi d'inscrire ma recherche. Je vais donc vous exposer dans ce manuscrit les différentes étapes de ma recherche depuis mes travaux de DEA jusqu'à aujourd'hui, depuis les milligrammes de produit jusqu'aux potentielles tonnes par an de production que peuvent offrir les réacteurs membranaires catalytiques.

3 Synthèse de matériaux hybrides par le procédé Sol-Gel

La rencontre avec la recherche académique a commencé par mon stage de DEA en 1997. D'abord se fut un coup de téléphone du responsable du DEA polymère et du laboratoire LCPO, Michel Fontanille, me cueillant au saut du lit un beau matin de Juillet et m'indiquant d'une manière ferme qu'il me restait deux jours pour choisir mon stage de recherche à défaut de quoi mon inscription au diplôme était compromise. Les Landes ayant déjà été assainies par Napoléon III au siècle précédent, le voyage jusqu'à Bordeaux n'en fut que plus facile et j'arrivais l'après-midi même au laboratoire en craignant que les sujets de recherche restant ne soient pas forcément les plus à mon goût. Je fis alors ce jour-là deux rencontres décisives. Celle d'Etienne Duguet, jeune maître de conférences, qui me vendit avec enthousiasme sa recherche sur les procédés Sol-Gel, en exhibant fièrement des échantillons de verres non seulement fabriqués à température ambiante mais fluorescents sous la lumière ultraviolette. J'ai depuis moi aussi, exposés sur un coin de mon bureau, toutes sortes d'échantillons allant de la suspension colloïdale de nanoparticules d'or aux gels de polymères visco-élastiques afin de faire passer le même enthousiasme aux étudiants qui viennent me visiter. La deuxième rencontre fut celle de Michelle Schappacher, ingénieur d'étude, spécialiste de polymérisation anionique et qui m'initia à la synthèse organique de haut niveau.

Basé sur l'emploi de températures modérées ($< 100^{\circ}\text{C}$), le procédé sol-gel présente un intérêt particulier pour la synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques. Alors que le procédé traditionnel d'élaboration des verres par fusion à des températures supérieures à 1500°C ne permet pas l'incorporation et la préservation de composantes organiques, le procédé Sol-Gel permet d'élaborer des verres à basse température et par conséquent autorise l'incorporation de molécules ou macromolécules organiques par inclusion ou par greffage.

Avant cette étude, de nombreux travaux avaient concerné des verres hybrides à base de silice et de poly(diméthylsiloxane) (PDMS) $(-\text{SiMe}_2-\text{O}-)_n$ appelé ORMOSIL (ORganically MODified SILicates). Mon étude a porté sur la synthèse de matériaux similaires à base de polysilazane $-(\text{SiMe}_2-\text{NMe})_n-$. L'incorporation de polysilazane dans ces verres présentait plusieurs intérêts :

- l'aptitude éventuelle à complexer des cations métalliques par l'intermédiaire des atomes d'azote présents dans la chaîne polymère
- l'utilisation en tant que précurseur de verres oxyazotés (application dans le domaine de l'électronique).
- l'amélioration de la tenue des verres en température.

Nous avons suivi la démarche suivante pour mener notre étude:

- synthèse d'un monomère cyclodisilazane
- étude de la possibilité d'un amorçage difonctionnel
- fonctionnalisation des extrémités des chaînes polymères
- élaboration d'un protocole et synthèse de verres hybrides à base de polysilazane
- analyse des propriétés des matériaux obtenus

3.1 Synthèse de polysilazane

Les polysilazanes (de longueur et d'architecture contrôlées) n'étant pas des polymères commerciaux, il a fallu réaliser la polymérisation de cyclodisilazanes en utilisant un amorceur difonctionnel puis fonctionnaliser les extrémités de chaînes du polymère par des groupements $[-\text{Si}(\text{OEt})_3]$, réactif dans le procédé sol-gel.

Nous avons utilisé pour synthétiser le monomère la méthode décrite par Fink² et optimisée par Duguet et Schappacher³. Le schéma général de cette réaction est expliqué dans la figure 1.

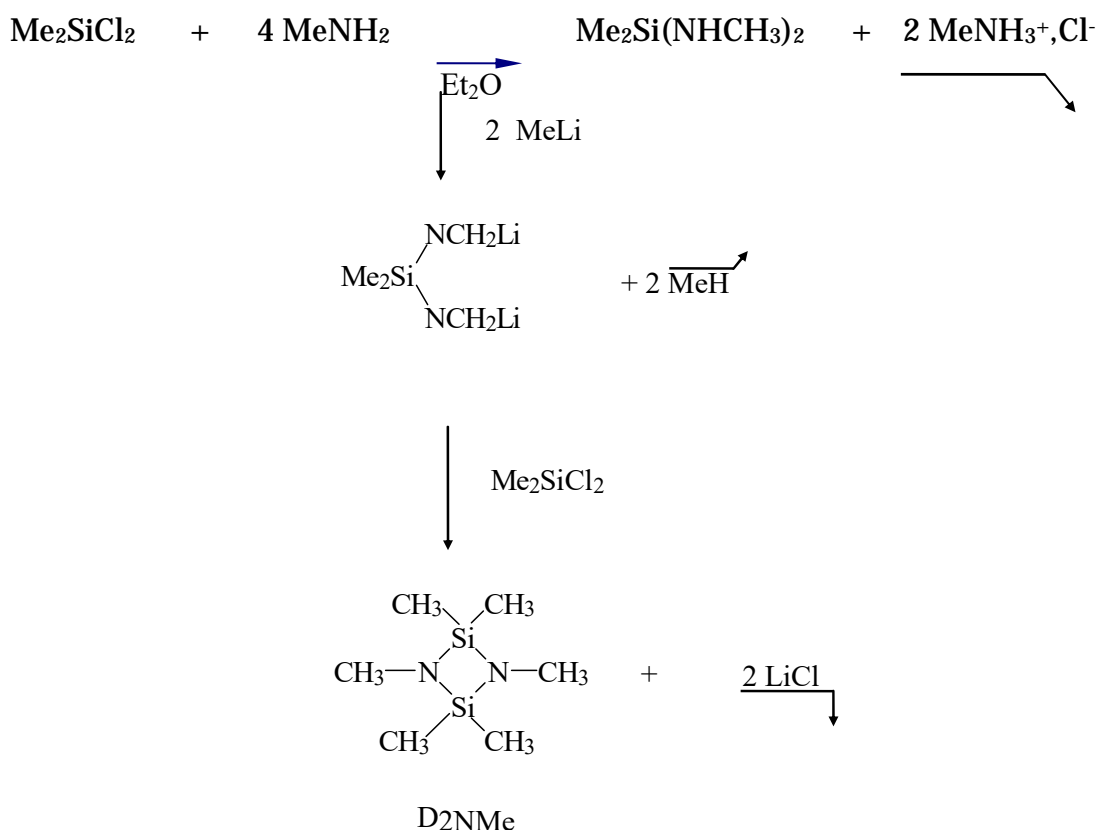


Figure 1 : Synthèse du monomère D₂NMe

Notre étude a démontré que l'on pouvait polymériser le D₂NMe par un procédé de polymérisation anionique par ouverture de cycle en utilisant un amorceur

difonctionnel organolithié original reproduisant le motif de répétition du polysilazane (figure 2).

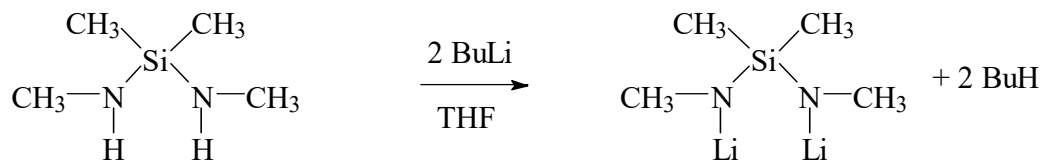


Figure 2 : Synthèse de l'amorceur difonctionnel

Le polymère obtenu présente un indice de polymolécularité faible, proche de ceux obtenus en polymérisation anionique vivante contrôlée (tableau 1).

Tableau 1 : Propriétés des polysilazanes

| M _n théorique (g/mol) | M _n expérimental (équivalent PS) | I | rendement (%) |
|-------------------------------------|--|------|------------------|
| 3480 | 3036 | 1.17 | 80 % |

Cette polymérisation vivante et contrôlée a permis de difonctionnaliser de manière quasi quantitative les macromolécules par un groupement vinyle (figure 3).

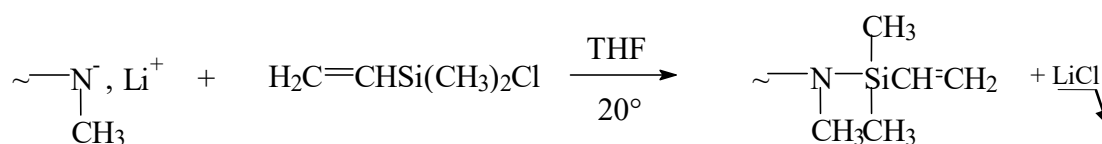


Figure 3 : Fonctionnalisation du polysilazane par des groupements vinyles

Une analyse par chromatographie d'exclusion stérique indique que le polymère ainsi fonctionnalisé présente un indice de polymolécularité de 1,2 et une valeur de masse molaire moyenne en nombre proche de celle calculée par le rapport $2[M]/[A]$ (tableau 2).

Tableau 2 : Résultats de la fonctionnalisation par un groupement vinyle

| M _n théorique | M _n expérimental (eq PS) | M _n RMN | I | Fonctionnalité |
|--------------------------|--|--------------------|-----|----------------|
| 7130 | 4600 | 5400 | 1.1 | 1.7 |
| 3368 | 2730 | 3200 | 1.2 | 1.7 |

Nous avons ensuite effectué l'hydrosilylation de ces groupements vinyliques, dans le but de terminer les chaînes par un groupement réactif [-Si(OEt)₃] impliqué dans le procédé Sol-Gel (figure 4).

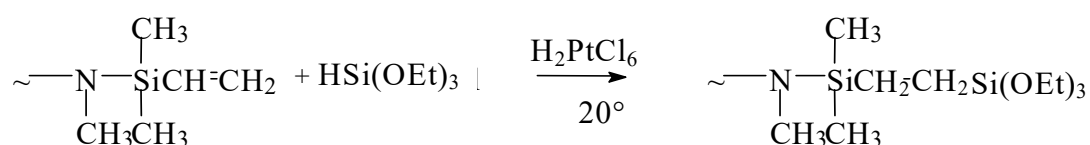


Figure 4 : Hydrosilylation des fonctions vinyliques télécycliques

La fonctionnalisation reste à optimiser (le rendement de fonctionnalisation n'est que de l'ordre de 60 %) pour s'assurer d'un greffage optimal des chaînes lors de la synthèse par le procédé sol-gel de verres hybrides (tableau 3).

Tableau 3 : Evolution du M_n et de I après la réaction d'hydrosilylation

| ~CH=CH ₂ M _n / I | ~Si(OEt) ₃ M _n /I |
|--|---|
| 2730 I=1.18 | 2480 I= 1.22 |
| 4600 I= 1.11 | 3970 I= 1.28 |

M_n en équivalent PS

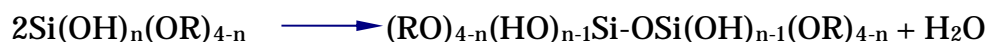
3.2 Synthèse de verre hybride SiO₂/polysilazane par voie Sol-Gel

Le procédé sol-gel consiste à former un réseau d'oxyde par polycondensation d'alcoxydes métalliques (dans notre étude, il s'agit du tétraéthoxysilane abrégé en TEOS) selon deux étapes:

- -hydrolyse:



- polycondensation:



L'hydrolyse nécessite la présence d'un solvant commun, car l'eau et l'alcoxyde de silicium ne sont pas miscibles : il s'agit généralement de l'alcool parent de l'alcoxyde.

Par ce processus on obtient tout d'abord un **sol** (particules colloïdales ou polymère en suspension dans un solvant), puis un **gel** (réseau tridimensionnel gonflé par un solvant) qui, après séchage, donne naissance à un réseau de silice poreux appelé xérogel.

Le polysilazane est semi-cristallin et solide à température ambiante ($T_g/T_f \sim 50^\circ\text{C}/120^\circ\text{C}$). Il est donc nécessaire de le mettre en solution pour pouvoir l'utiliser dans le procédé sol-gel. Étant donné son insolubilité dans les alcools, le THF a été retenu comme solvant. Nous avons fait varier les divers paramètres de la formulation afin de trouver les conditions optimales de formation d'un gel translucide (tableau 4). La réaction était catalysée par le dibutyldilaurate d'étain (DBTL).

Tableau 4 : Etude de la gélification du mélange TEOS/polysilazane

| TEOS g | Polysilazane g | THF ml | DBTL μl | H ₂ O μl | T gel H | aspect |
|--------|----------------|--------|--------------------|--------------------------------|---------|---------------------|
| 1,5 | 0,05 | 2,5 | 40 | 400 | - | démixtion |
| 1,5 | 0,05 | 2,5 | 40 | 100 | - | démixtion |
| 1,5 | 0,05 | 3 | 40 | 30 | 2 | gel opaque |
| 1,5 | 0,05 | 3 | 40 | 0 | - | pas de gélification |
| 1,5 | 0,05 | 2,5 | 40 | 15+15 | 2 | gel translucide |
| 1,5 | 0,05 | 3 | 40 | 15+15 | 2,5 | gel translucide |
| 1,5 | 0,10 | 3 | 40 | 15+15 | 2,5 | gel translucide |
| 1,5 | 0,15 | 3 | 40 | 15+15 | 2,5 | gel translucide |

L'élaboration de ces verres hybrides a été limitée par la cristallinité du poly(D₂NMe) et sa non miscibilité dans les alcools. Une fois les verres hybrides

élaborés, la tentative d'extraction du polysilazane indique qu'il est absent dans le THF de lavage et confirme ainsi le greffage du polysilazane au réseau de silice.

Un travail sur le polysilazane semble donc nécessaire pour améliorer son incorporation. La polymérisation anionique devrait permettre d'obtenir des copolymères poly(silazane-b-siloxane) afin d'augmenter la compatibilité de la chaîne polymère avec la matrice.

Cette première expérience de recherche m'a ainsi démontré que la plus belle chimie ne pouvait rien si la physico-chimie limitait la mise en forme du matériau.

4 Nano-objet : objet d'étude

L'échelle nano se situe juste au-dessus de l'échelle moléculaire. Les macromolécules sont avec leurs dimensions généralement comprises entre 2 et 200 nm les objets cibles de ce domaine. Un polymère linéaire est sous la forme d'une pelote statistique que l'on peut apparenter à une nanosphère. J'ai étudié durant ma thèse d'autres topologies qui permettent à la chaîne polymère d'exhiber d'autres comportements en solution, les polymacromonomères (figure 5).

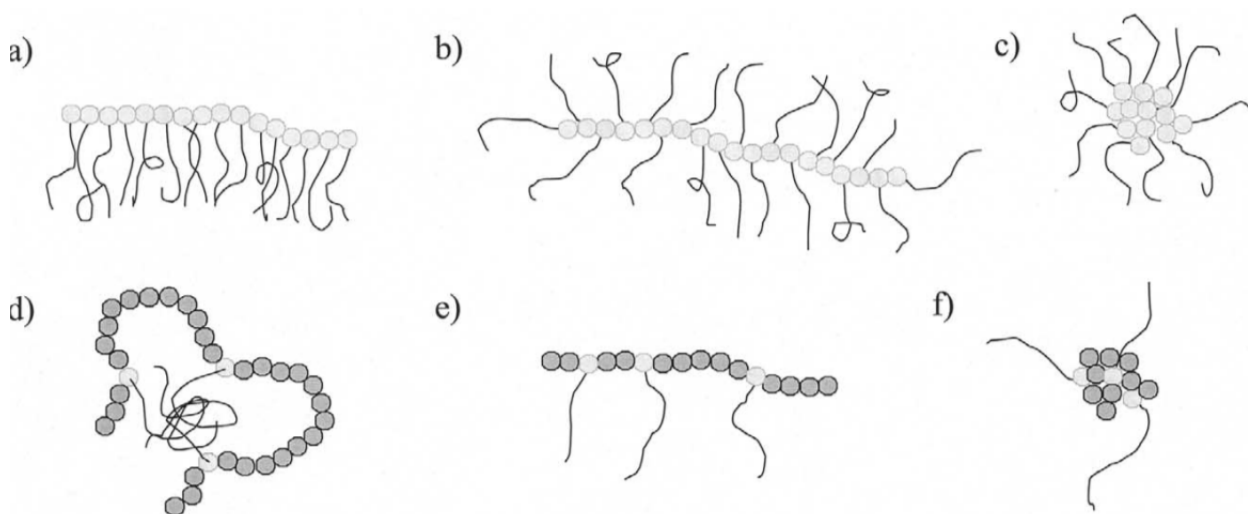


Figure 5 : Architectures obtenues par (co)polymérisation de macromonomères (a, e: peigne; b: goupillon; c, f: étoile ; d: fleur) ⁴

J'ai effectué ma thèse à l'Institut Charles Sadron à Strasbourg, sous la direction de Pierre Lutz et de Frédéric Peruch. Frantz Isel, ingénieur de recherche et Jean-Christophe Lamps, assistant ingénieur ont continué à m'enseigner l'art de la polymérisation anionique vivante et contrôlée.

Mes travaux de thèses ont porté sur l'homopolymérisation et la copolymérisation de macromonomères de polystyrène (PS) ω,ω - ou ω -fonctionnels par catalyse de coordination. Les macromonomères sont des polymères de faible masse molaire possédant à une ou aux deux extrémités de chaîne un groupement polymérisable. Ils sont généralement synthétisés par polymérisation anioniques vivantes et contrôlées ce qui permet de maîtriser la masse molaire et la

polymolécularité¹. L'homopolymérisation de macromonomères représente une voie originale pour accéder à des polymères ramifiés, compacts aux branches bien définies où chaque unité monomère du squelette principal porte un greffon. Leur copolymérisation permet un accès aisé à des copolymères greffés, de structures contrôlées. La (co)polymérisation des macromonomères repose principalement sur les procédés de polymérisation radicalaire classique ou contrôlée. Les métallocènes ou les catalyseurs à base de métaux de transition ont été employés avec succès en homo- et copolymérisation de macromonomères⁵⁻⁷. La copolymérisation de macromonomère permet d'accéder à des copolymères difficilement synthétisables par d'autres voies de polymérisation en gardant ici aussi la maîtrise de la taille du greffon. Nous avons étudié l'homo et la copolymérisation de macromonomères de PS ω -vinylbenzyle, ω -allyle, ω -undécényle, $\omega\omega$ -undécényle et ω -norbornényle en présence soit de catalyseurs de type hémi-métallocène CpMX_3 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{F}$), soit par des complexes de palladium contenant des ligands α -diimine (VERSIPOLTM). Ces catalyseurs à base de métaux de transitions présentent deux avantages décisifs qui sont la possibilité de contrôler la tacticité de la chaîne principale ou d'utiliser des macromonomères terminés par une fonction allylique. Ce domaine, pourtant prometteur, n'avait été que peu exploré à cette époque.

Il a fallu en premier lieu mettre au point les conditions de synthèse permettant la préparation de macromonomères bien définis en masse et en fonctionnalité. Notre choix s'est porté sur la polymérisation anionique du styrène. Une étude approfondie des différents paramètres réactionnels (nature des solvants, température de polymérisation et de fonctionnalisation,...) a permis de sélectionner les conditions optimales de synthèse. Pour la synthèse de tous nos macromonomères de PS, nous avons utilisé la technique de post-introduction du groupement fonctionnel, en désactivant le polystyryllithium par un réactif halogéné possédant la fonction polymérisable désirée.

4.1 Synthèses de macromonomères de polystyrène ω -vinylbenzyles par polymérisation anionique

Les macromonomères ω -vinylbenzyles ont été synthétisés suivant deux méthodes de désactivations différentes, par désactivation directe du polystyryllithium à -78°C ou après addition d'une molécule de 1,1-diphényléthylène (DPE) qui en délocalisant la charge négative la rend moins réactive par rapport à la double liaison

¹ On lit souvent polydispersité en lieu et place de polymolécularité. Michel Fontanille nous faisait véhémentement remarquer que l'emploi de cet anglicisme était une hérésie de non-sens car le terme dispersité ce suffisait à lui-même, une polydispersité étant alors une dispersité de dispersité.

vinyle évitant ainsi les réactions de couplages entre chaînes. Deux types de macromonomères ω -allyle fonctionnalisés ont été synthétisés, un macromonomère où la fonction allyle est directement incorporée à côté de la dernière unité de styrène de la chaîne, un autre où un espaceur de 9 carbones éloigne la fonction allyle de la dernière unité de styrène, diminuant ainsi la contrainte stérique autour de la double liaison avec pour effet de la rendre plus réactive vis-à-vis des catalyseurs (figure 6 et 7).

Les polymères ainsi obtenus ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie visant à confirmer d'abord l'absence de produit de couplage et démontrer le caractère quantitatif de la fonctionnalisation.

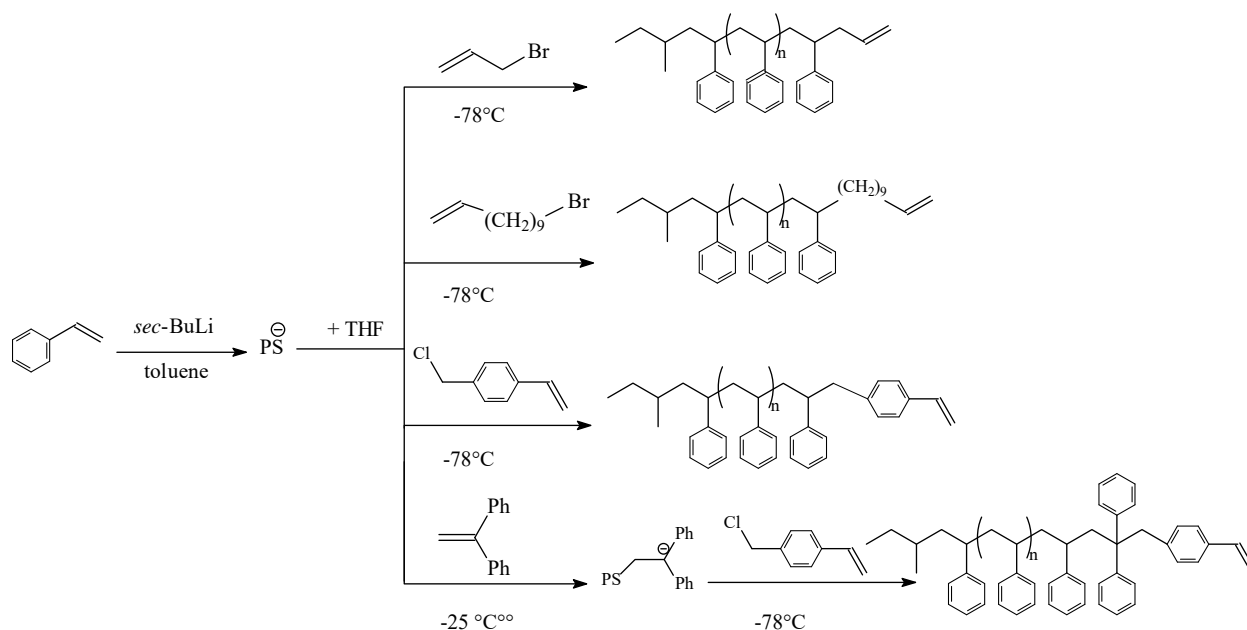


Figure 6 : Synthèse de macromonomères de polystyrène

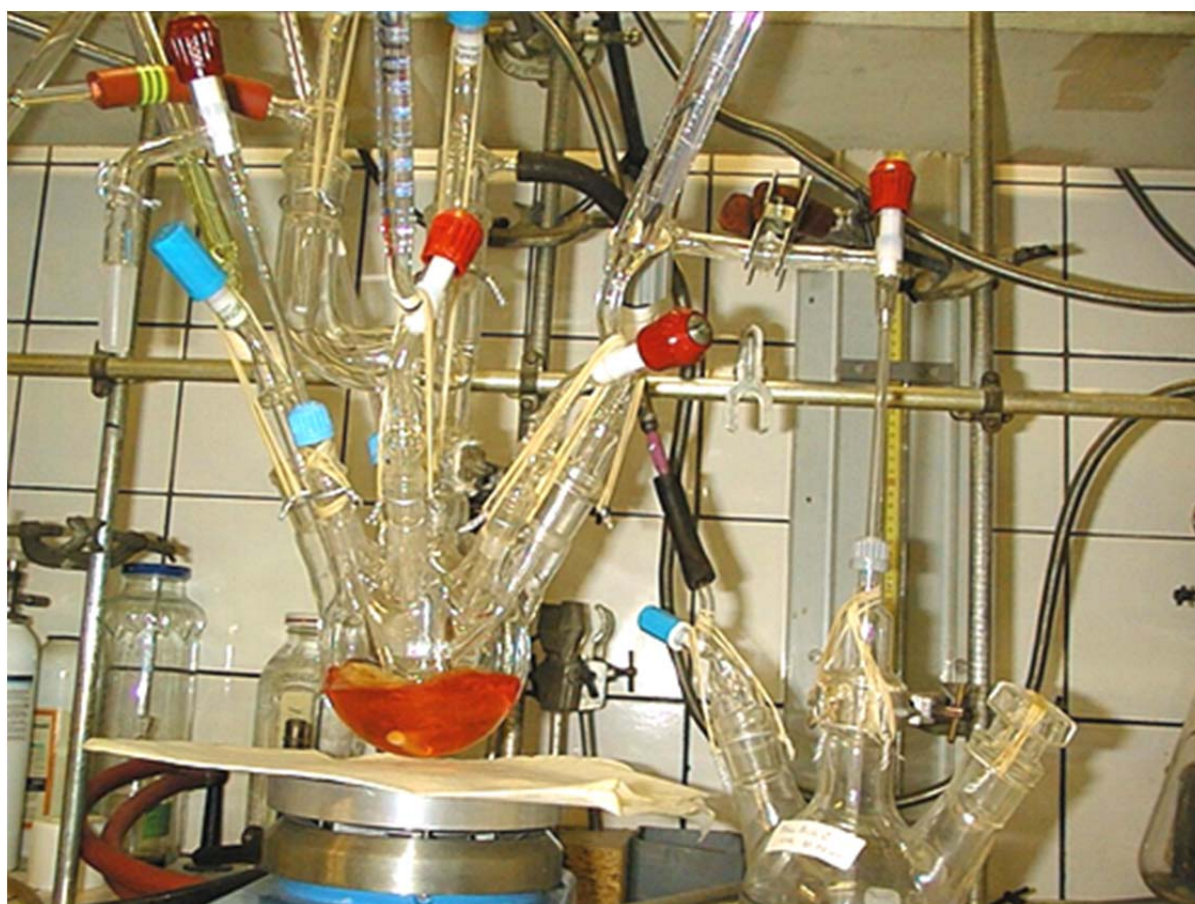


Figure 7 : Montage expérimental pour la synthèse de macromonomères de polystyrène

La couleur orange de la solution indique la présence des anions polystyryllithium. Tous les réactifs et solvants ont été bidistillés en présence de morceaux de sodium métalliques et conservés sous atmosphère inerte. (Strasbourg, 1999)

4.2 Synthèse de polymacromonomère de polystyrène par catalyse de coordination

Les deux types de macromonomères de PS ω -vinylbenzyles (avec ou sans DPE) ont été testés en présence de différents catalyseurs métallocènes connus pour polymériser efficacement les oléfines. La Figure 8 illustre le degré de polymérisation obtenu en fonction des différents catalyseurs utilisés. Un exemple de structure obtenue est illustré dans la Figure 9.

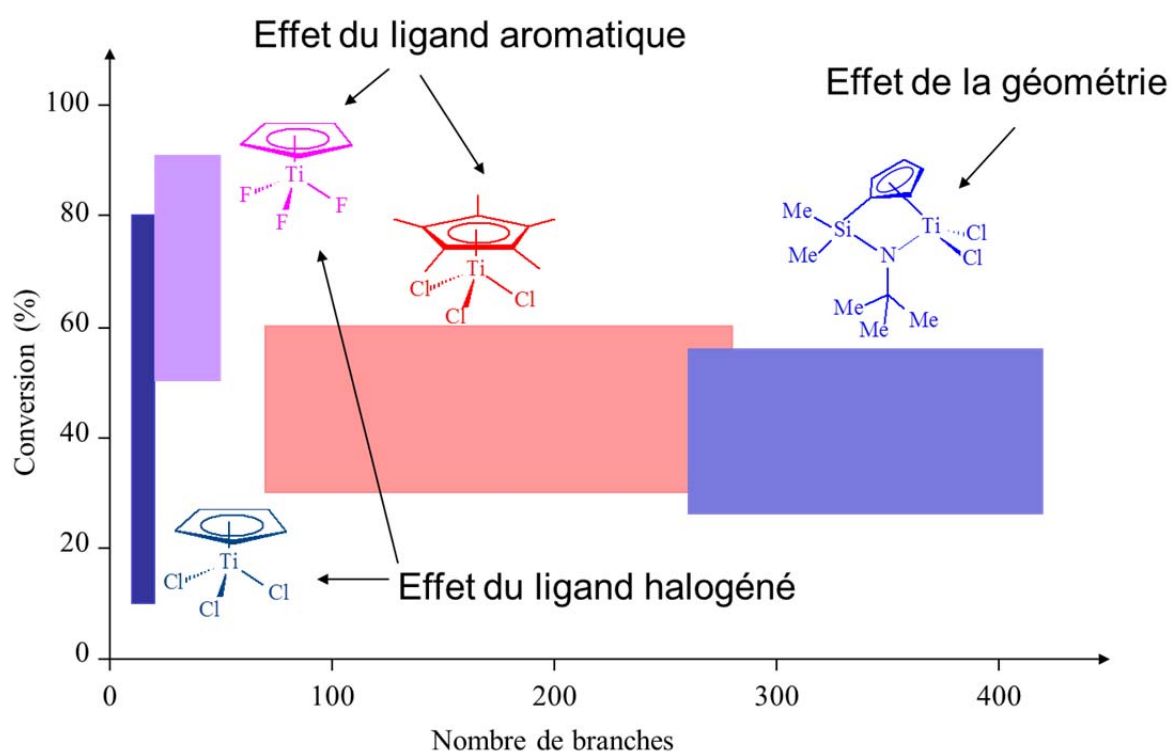


Figure 8 : Effet de la structure des catalyseurs métallocènes sur le taux de conversion et le degré de polymérisation des polymacromonomères

On peut y voir en premier lieu l'influence des ligands halogénés sur l'efficacité du catalyseur, la substitution des atomes de chlores par ceux plus électronégatifs de fluor permettant d'augmenter la conversion ainsi que le nombre de branche. Les résultats avec CpTiF3 ont été obtenus au cours d'un séjour dans l'équipe de recherche sur la catalyse du professeur Walter Kaminsky (Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Université de Hambourg, Allemagne), inventeur de ce catalyseur. Pierre Lutz, mon directeur de thèse n'hésita pas à contacter directement le professeur Kaminsky pour lui proposer de me recevoir dans son équipe afin d'y tester son catalyseur. Cette expérience fut l'une des plus enrichissantes de ma vie de jeune chercheur et je l'ai reproduite à chaque fois que cela a été possible avec mes

doctorants (Séjour à Michigan State University pour Clélia Emin et Jorge Macanas et à l'université de Boulder pour Yingying Gu et Melissa Lopez Viveros).

En deuxième lieu, nous remarquons l'influence du ligand sur le degré de polymérisation, l'encombrement du ligand aromatique diminuant les valeurs de constantes de transfert, favorisant ainsi l'étape de propagation. Le degré de polymérisation le plus important est obtenu avec le catalyseur dit CGC (Constrained Geometry Complex), développé par Dow et reconnu pour son incroyable activité sur la polymérisation de l'éthylène, du styrène et des α -oléfines de grandes dimensions. Sa structure ouverte permet une meilleure approche de l'oléfine vers le métal assurant ainsi une coordination plus aisée.

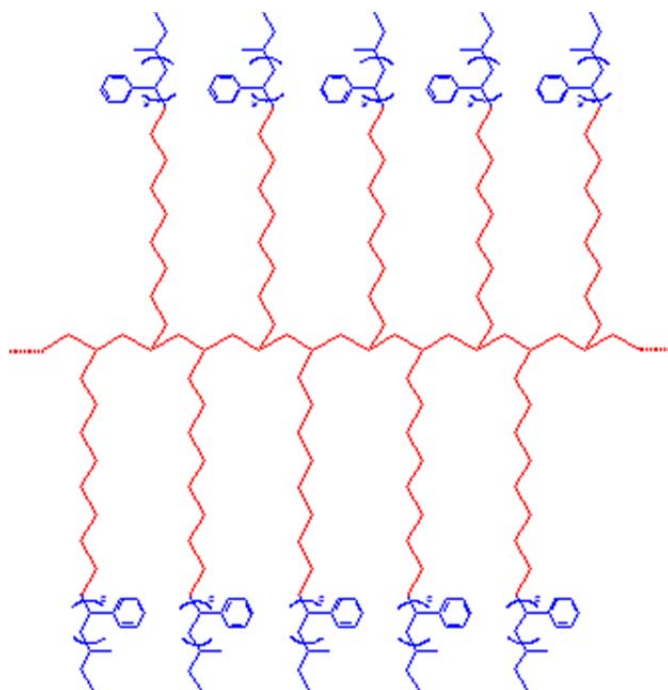


Figure 9 : Structure d'un polymacromonomère Poly(éthylène-*g*-(éthylène-*b*-styrène)

C'est donc une réflexion sur l'ingénierie moléculaire, l'opportunité de collaborer avec un groupe de recherche étranger et la commercialisation opportune par Dow du catalyseur CGC 6 mois avant la fin de ma thèse qui ont permis de passer d'un degré de polymérisation compris entre 4 et 6, résultats qualifiés aimablement de « *miserable results* » par le rapporteur de mon premier article scientifique à un degré de polymérisation supérieur à 500, comparable aux meilleurs résultats obtenus par polymérisation anionique.

4.3 Etudes physico-chimiques des poly(macromonomère)s de PS

Les poly(macromonomère)s sont considérés comme un des modèles les plus intéressants pour comprendre les propriétés des polymères branchés. Les propriétés sont très différentes des polymères linéaires de même masse molaire. Suivant le nombre et la dimension des branches, ils peuvent adopter une structure en étoile ou en peigne⁸.

Afin d'étudier le comportement en solution des polymacromonomères, nous avons utilisé la chromatographie d'exclusion stérique couplée à un détecteur en ligne de diffusion de la lumière multiangles. Cette technique offre des conditions expérimentales avantageuses qui réduisent les difficultés rencontrées en mesure de diffusion de la lumière classique, les données étant hautement échantillonnées, nous nous affranchissons totalement de la polymolécularité du polymère étudié.

La diffusion de la lumière permet d'accéder à la masse molaire vraie d'une chaîne polymacromonomère ainsi qu'à son rayon de giration. La comparaison avec les résultats obtenus avec un polystyrène linéaire de même masse permet de révéler la compacité plus élevée des polymacromonomères.

La Figure 10 représente l'évolution de la masse des chaînes (obtenue par diffusion de la lumière) avec le volume d'élution (volume de solvant passé entre l'instant d'injection et l'instant de sortie de la colonne de la chaîne polymère). Le volume d'élution d'une chaîne en chromatographie d'exclusion stérique est fonction de son rayon hydrodynamique. On constate qu'à masse molaire égale, le volume d'élution d'un polymacromonomère est inférieur à celui du polystyrène linéaire. La chaîne polymacromonomère est donc plus compacte.

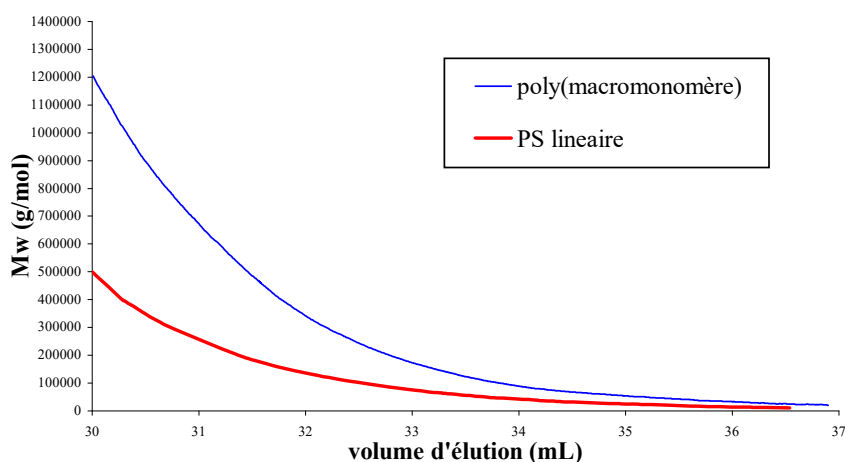


Figure 10 : Evolution de la masse molaire de polymacromonomères en fonction du volume d'élution en chromatographie d'exclusion stérique (dans le THF)

La diffusion de la lumière permet d'avoir accès au rayon de giration. La Figure 11 représente l'évolution du rayon de giration en fonction de la masse molaire moyenne en nombre du polymacromonomère. Elle confirme la plus grande compacité de la chaîne polymacromonomère par rapport à son homologue linéaire.

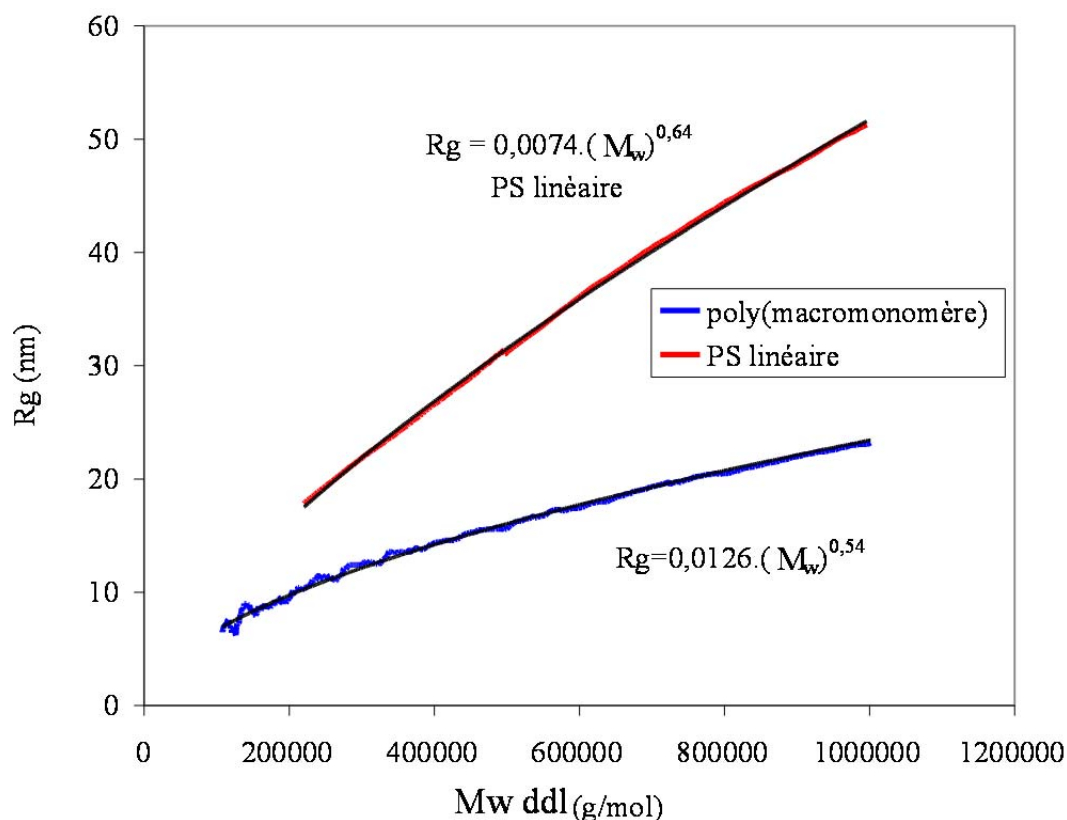


Figure 11 : Evolution du rayon de giration en fonction de la masse molaire de polymacromonomère de PS et de PS linéaire (dans le THF)

Nous avons caractérisé les polymacromonomères par spectrométrie de masse Maldi-TOF (Figure 12). Cette technique permet de connaître la masse vraie de chacune des chaînes polymères composant l'échantillon. Les pics sont ainsi espacés par la masse d'une unité de répétition. Les spectres Maldi-Tof des polymacromonomères sont alors singuliers car on peut y observer une double distribution des masses molaires. Une première distribution en fonction du degré de polymérisation de chaque polymacromonomère puis une deuxième distribution due à la polymolécularité des macromonomères eux même.

L'analyse par microscopie à force atomique confirme la structure en cylindre adoptée par les macromonomères de forte masse molaire (Figure 13).

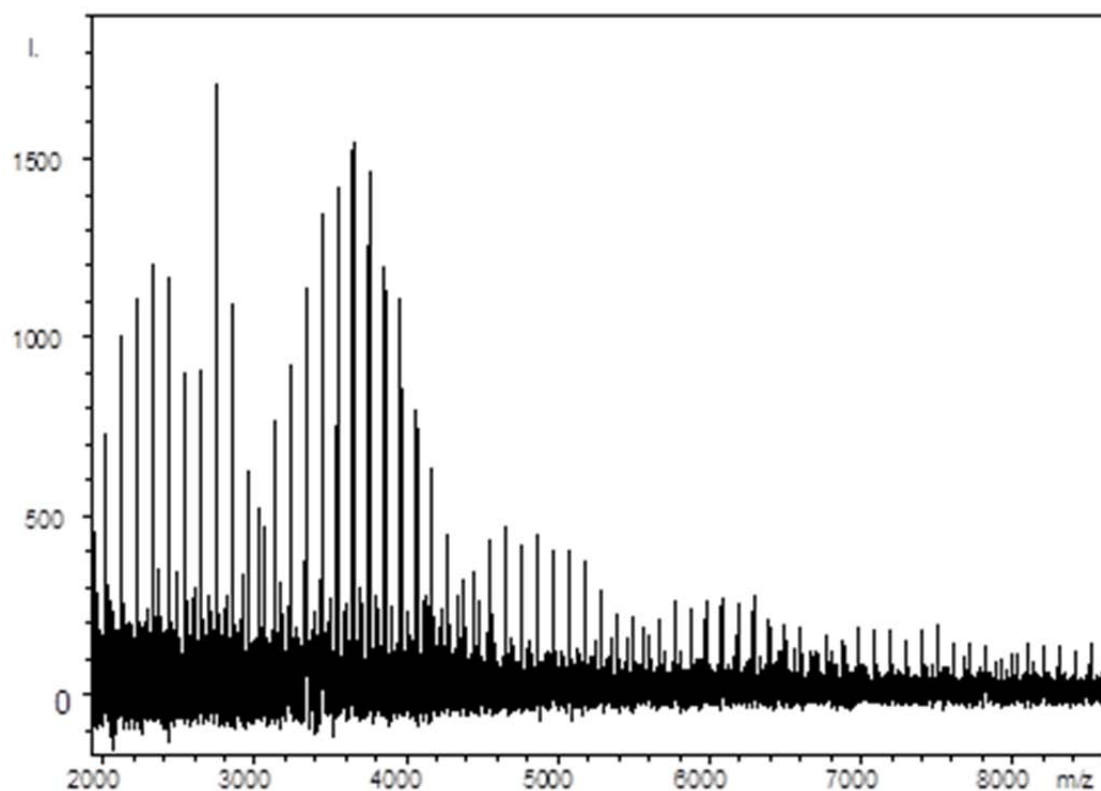


Figure 12 : Spectre Maldi-TOF de polymacromonomère de polystyrène

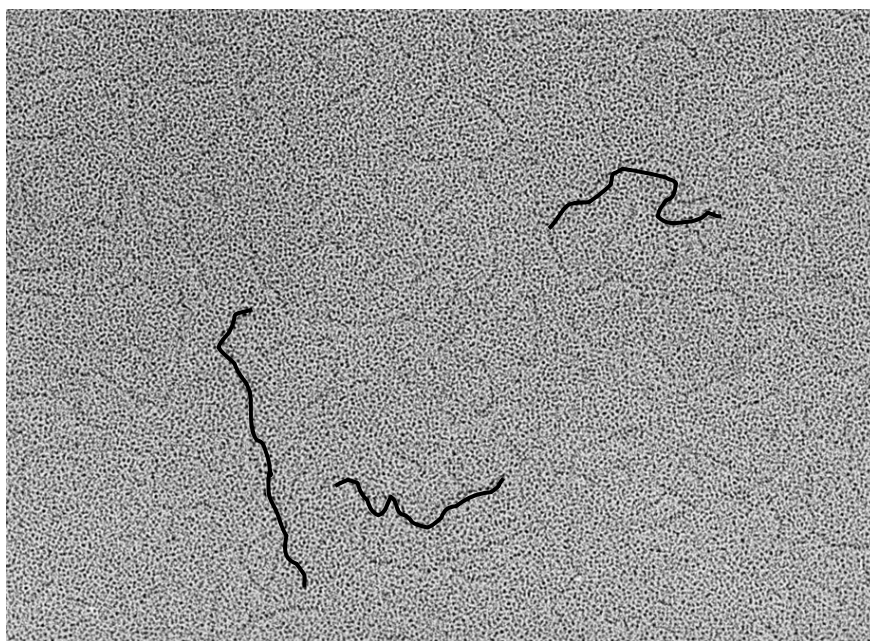


Figure 13 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage
Polymacromonomère obtenu avec Cp^*TiCl_3 (DP=280, greffon: 1000 g/mol)

Le comportement rhéologique des polymacromonomères est lui aussi très différent de celui du polymère linéaire de masse molaire équivalente. A masse

molaire égale, le polymacromonomère est nettement moins visqueux que son homologue linéaire (Figure 14).

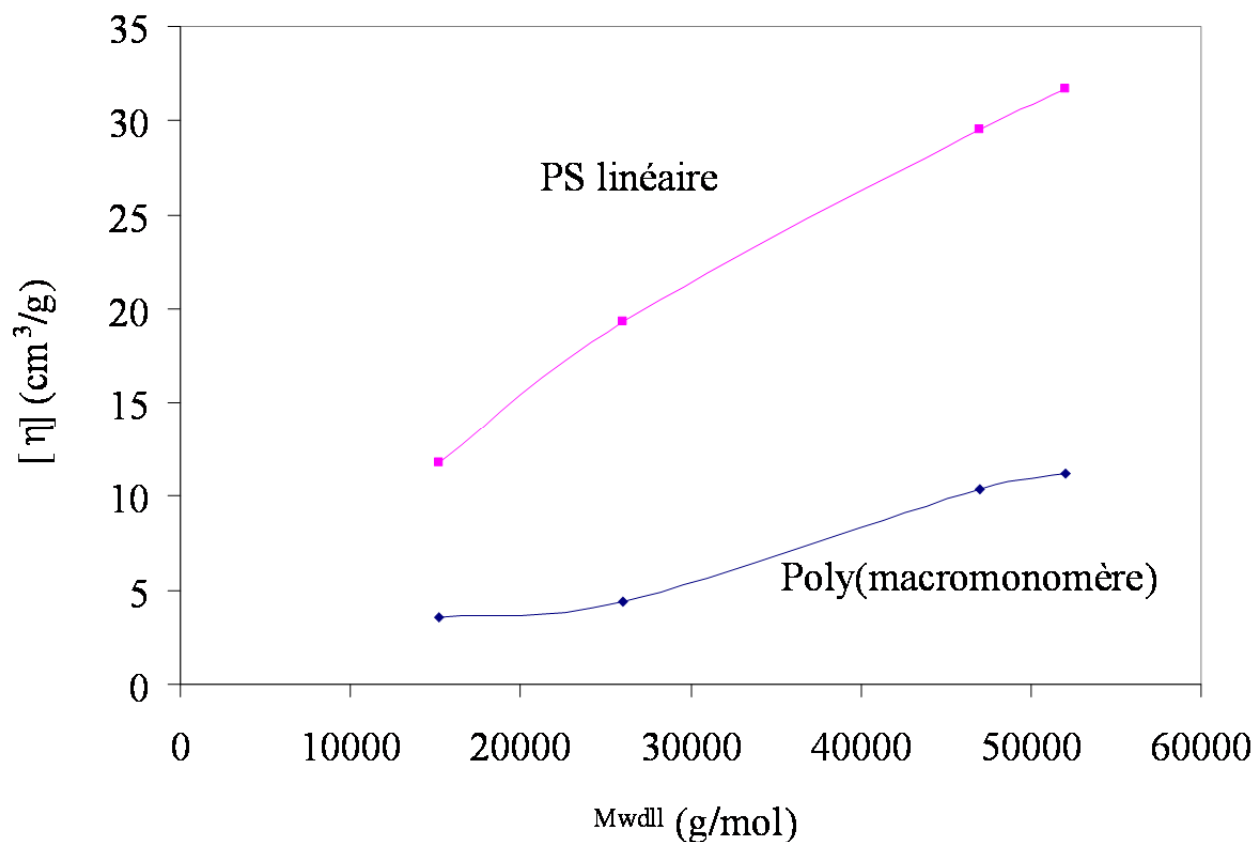


Figure 14 : Mesure de la viscosité intrinsèque de polymacromonomères dans le THF à 25°C

4.4 Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse sur la polymérisation de macromonomères a montré que l'ingénierie macromoléculaire, basée sur le contrôle de la nature, des structures et des topologies permet d'accéder de façon contrôlée à des objets de tailles nanométriques.

Il serait intéressant de comparer les structures obtenues par catalyse de coordination avec celles obtenues par polymérisation anionique ou radicalaire. Les catalyseurs métallocènes que nous avons utilisés sont stéréospécifiques. Ils polymérisent le styrène de manière syndiotactique alors que les polystyrènes obtenus par voies anionique ou radicalaire sont atactiques. Si les métallocènes polymérisent les macromonomères de manière stéréospécifique, la chaîne principale devrait être plus rigide et donc plus linéaire. On devrait observer que pour un même degré de polymérisation, le rayon de giration des polymacromonomères obtenus par les

métallocènes est supérieur à celui des polymacromonomères obtenus par polymérisation non stéréospécifique.

Les macromonomères sont aussi une voie pour obtenir des copolymères greffés avec des greffons de dimensions contrôlés. Les travaux développés dans ma thèse devraient permettre d'obtenir des copolymères greffés (oléfine-g-macromonomère) en adaptant le catalyseur ou la fonction polymérisables du macromonomère.

La copolymérisation de macromonomères de différentes natures chimiques ou physicochimiques devrait permettre aussi l'accès à de nouveaux objets (étoiles type Janus, ...).

4.5 Publications issues de ma thèse

1. Lutz, P., Breitling, F., Lahitte, J.-F., Peruch, F., Meneghetti, S. P. and Isel, F. Homo- and copolymerization of macromonomers via coordination polymerization. in *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **220**, U303–U303 (AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA, 2000).
2. Lahitte, J.-F., Pelascini, F., Peruch, F., Meneghetti, S. P. and Lutz, P. J. Transition metal-based homopolymerisation of macromonomers. *Comptes Rendus Chimie* **5**, 225–234 (2002).
3. Lahitte, J.-F., Peruch, F., Plentz-Meneghetti, S., Isel, F. and Lutz, P. J. Homo- and Copolymerization of ω -Functional Polystyrene Macromonomers via Coordination Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics* **203**, 2583–2589 (2002).
4. Peruch, F., Lahitte, J.-F., Isel, F. and Lutz, P. Homopolymerization of macromonomers via various polymerization processes: A critical review with new developments. in *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **224**, U480–U480 (AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA, 2002).
5. Peruch, F., Lahitte, J.-F., Isel, F. and Lutz, P. J. IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization-(IP'01). Crete, Greece, 2001-Combined Polymerizations-21 Macromonomers as Well-Defined Building Blocks in Macromolecular Engineering. in *Macromolecular Symposia* **183**, 159–164 (Basel; Oxford, CT: Huthig & Wepf, 1994-, 2002).
6. Peruch, F., Lahitte, J.-F., Isel, F. and Lutz, P. J. Macromonomers as well-defined building blocks in macromolecular engineering. in *Macromolecular Symposia* **183**, 159–164 (Wiley Online Library, 2002).
7. Lahitte, J.-F., Peruch, F., Isel, F. and Lutz, P. Homopolymerization of* ω -allyl or*

- ω -undecenyl polystyrene macromonomers via coordination polymerization. *Polymer Preprints* **44**, 46–47 (2003).
8. Lahitte, J.-F., Peruch, F. and Lutz, J. Branching in poly (ethylene) s via VERSIPOL catalysts and macromonomers. *Polymer Preprints* **44**, 12–13 (2003).
 9. Lahitte, J.-F., Kaminsky, W., Stojkovic, O., Peruch, F. and Lutz, P. J. Homopolymerization of ω -Styryl-Polystyrene Macromonomers in the Presence of CpTiF₃/MAO. *Macromolecular rapid communications* **25**, 1010–1014 (2004).
 10. Lahitte, J.-F., Peruch, F., Isel, F. and Lutz, P. J. Macromonomers and coordination polymerization. in *Macromolecular Symposia* **213**, 253–264 (Wiley Online Library, 2004).
 11. Lahitte, J.-F., Plentz-Meneghetti, S., Peruch, F., Isel, F., Muller, R. and Lutz, P. J. Design of new styrene enriched polyethylenes via coordination copolymerization of ethylene with mono-or α,ω -difunctional polystyrene macromonomers. *Polymer* **47**, 1063–1072 (2006).
 12. Lahitte, J.-F., Peruch, F., Isel, F. and Lutz, P.-J. Design of new poly (ethylene) based materials by coordination (co) polymerization of macromonomers with ethylene. *Polymers for advanced technologies* **17**, 621–624 (2006).

5 Les copolymères

Un copolymère à bloc est constitué de blocs macromoléculaires adjacents. Les blocs adjacents sont constitutionnellement différents. Ils comprennent des unités constitutives dérivées de monomères différents ou d'un même monomère, mais selon une composition ou une distribution séquentielle des unités constitutives différentes (définition d'après IUPAC)⁹. Les copolymères à bloc possèdent des propriétés qui en font des objets particulièrement intéressants en ingénierie macromoléculaire. De par la présence de bloc aux propriétés éventuellement antagonistes, ils permettent de modifier les propriétés d'un matériau (charge, hydrophylie...) ou de compatibiliser des matériaux différents. Leurs propriétés d'auto assemblages a permis d'obtenir des matériaux structurés voire nanostructurés. Au niveau de la recherche académique, ils font l'objet d'études intenses afin d'obtenir de nouveau matériau à architecture et fonctionnalité contrôlées. L'utilisation de copolymères a par exemple permis d'obtenir des membranes isopores nanostructurées ainsi que des membranes sensibles à des stimuli extérieurs comme le pH ou la pression^{10,11}. Dans les deux paragraphes qui suivent, je présente les recherches que j'ai effectuées avec des copolymères en collaboration avec le monde industriel qui lui aussi a identifié l'intérêt des copolymères pour améliorer les performances de leurs produits.

5.1 Copolymères et bitume

A la suite de ma thèse, j'ai effectué un stage post doctoral pour la fondation de l'école nationale supérieure de chimie de Mulhouse en collaboration avec l'entreprise Shell Global Solution (2002-2003). Ma motivation, après avoir travaillé sur un projet très fondamental, était d'ouvrir mon expérience aux problématiques que pouvaient rencontrer les industriels dans l'utilisation des polymères. Le but était de synthétiser par voie anionique des copolymères modèles dont un bloc possédait des affinités avec le bitume et un autre bloc avec la surface d'une charge minérale comme le gravier. Les résultats de ces travaux sont confidentiels mais c'est en utilisant le même type de copolymères que Victor Peinmann a obtenu des membranes nanostructurées dans un procédé ne nécessitant pas l'ablation d'un des blocs (Figure 15)¹¹. J'ai toujours un pincement au cœur en pensant que mes copolymères si patiemment et difficilement synthétisés étaient ensuite mélangés au bitume chaud alors que j'avais dans mes ballons de quoi réaliser des membranes nanostructurées.

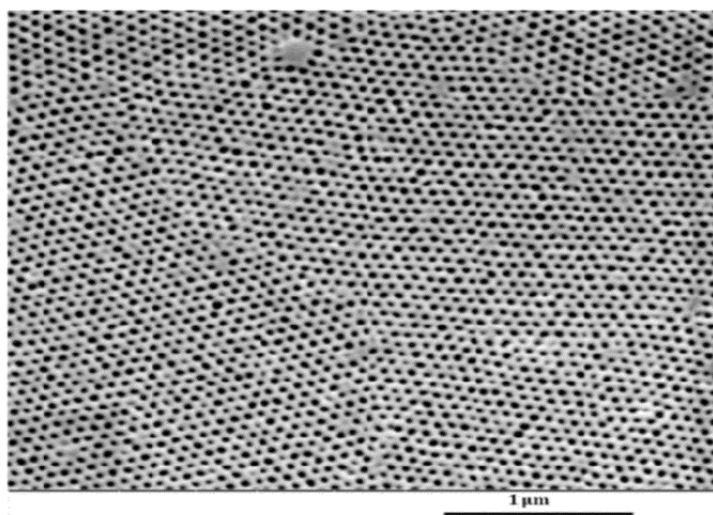


Figure 15 : Membrane à base d'autoassemblage de copolymère à bloc¹¹

5.2 Conception de membranes de technologie fibres creuses à base de polymères et/ou copolymères à blocs

Le programme de Recherche et Développement GENESIS (OSEO-ARKEMA) (2008-2013) s'est concentré sur l'intégration au niveau industriel de nanomatériaux (nanotubes de carbone, copolymères à architecture contrôlée) dans le but de développer industriellement des matériaux aux propriétés radicalement nouvelles en termes de résistance mécanique, de conductivité thermique ou électrique, ou de propriétés optiques.

Le programme était coordonné par le groupe Arkema qui collaborait avec 16 partenaires français et étrangers pour la création d'une filière : PME, grands groupes industriels et plusieurs laboratoires universitaires. Notre équipe est intervenue dans ce programme industriel dans la partie « développement de nouvelles membranes » du projet en collaboration avec la société productrice de membrane POLYMEM. En fonction du comportement lors de la fabrication et de l'utilisation des membranes fibres creuses polymères, nous avons dirigé les choix des matériaux et des méthodes à mettre en œuvre pour la production des nouvelles membranes à l'échelle industrielle.

Nous avons par exemple étudié l'effet de l'ajout de copolymères dans une formulation de collodion sur les propriétés finales de membranes (hydrophylie, perméabilité, vieillissement).

Les résultats de ce projet sont confidentiels. Nous avons déposé un brevet sur l'utilisation de copolymère à blocs amphiphiles pour la fabrication de membranes de filtration en PVDF en montrant que ces additifs permettaient d'améliorer les

propriétés des membranes (perméabilité, résistance chimique...). Nous avons aussi montré que l'ajout de ces additifs permettait d'accélérer de manière significative la vitesse de coagulation du collodion lors de la préparation de la fibre ce qui permet d'augmenter la vitesse de production des membranes.

Nous n'avons pu relier cette observation macroscopique à un phénomène microscopique, le comportement du système lors du changement de phase étant relativement complexe et hors équilibre. Nous avons pu toutefois montrer que la présence des copolymères à blocs influençait la quantité ainsi que le type de cristaux dans le matériau final.

L'essentiel du travail a été réalisé par Thibaud Savart lors de sa thèse « Conception de membranes de technologie fibres creuses à base de polymères et/ou copolymères à blocs (octobre 2009 - décembre 2013) » dont j'ai assuré la codirection avec Pierre Aimar et Jean-Christophe Remigy. Nous n'aurions certainement pu faire aboutir ce projet sans les compétences de Jean-Christophe Rouch, ingénieur d'étude au LGC dont les connaissances sur le procédé de filage de fibres creuses polymère en continu ont souvent été décisives au moment de prises de décisions et de leur mise en œuvre.

Une partie du travail réalisé a fait l'objet d'un dépôt de brevet.

Brevet

FR 3003257 (A1) - WO 2014139977 (A1) : COPOLYMERE A BLOCS AMPHIPHILE ET SON UTILISATION POUR LA FABRICATION DE MEMBRANES POLYMERES DE FILTRATION, 2014/09/19, ESPENAN JEAN-MICHEL; GERARD PIERRE; LAHITTE JEAN-FRANCOIS; LORAIN OLIVIER; MAGNET STEPHANIE; REMIGY JEAN-CHRISTOPHE; ROUCH JEAN-CHRISTOPHE; SAVART THIBAUT

6 Les nanoparticules au service de la médecine.

Les espoirs mis dans les nanotechnologies concernent de nombreux domaines. Le plus emblématique doit être celui concernant la santé où les espoirs sont aussi importants que les craintes qu'elles suscitent. Les nanoparticules ont été pressenties pour être des vecteurs efficaces de médicaments. De nombreux efforts ont porté sur la fonctionnalisation de la surface des nanoparticules, pour les rendre furtives par rapport au système immunitaire, reconnaissantes de cellules tumorales ou libératrices de substances actives. La lutte contre une maladie commence dans la rapidité et l'efficacité de son diagnostic. Les nanoparticules ont là aussi un fort potentiel pour répondre à cette problématique.

A cette fin, j'ai développé durant un contrat d'ingénieur de recherche dans l'équipe Chimie des nanomatériaux du Professeur Etienne Duguet à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (là même où j'avais réalisé une partie de mes travaux de DEA) et au laboratoire de Résonance Magnétique des Systèmes Biologiques (Université Bordeaux 2 Victor Segalen), des agents de contrastes nanoparticulaires pour l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).

L'IRM est l'outil le plus puissant pour visualiser les tumeurs cancéreuses. Le phénomène RMN sur lequel elle est basée peut être rendu encore plus efficace en utilisant des composés qui augmentent le contraste des images obtenues. Ces composés, appelés agents de contraste sont généralement des complexes de lanthanide qui en se liant à une molécule d'eau, perturbe sa réponse à la sollicitation RMN¹²⁻¹⁴ (Figure 16).

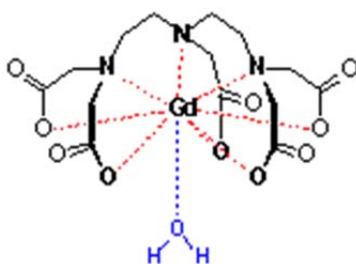


Figure 16 : Gadopentetate MagnevistTM (Gd-DTPA)

Ces complexes ont une vie relativement courte une fois injecté dans le système sanguin et ne présentent pas d'affinité particulière avec les cellules. Nous avons démontré que fixer ces complexes sur une nanoparticule permet leur incorporation

dans des cellules mycrogliales, ce qui est un premier pas vers une meilleure détection des cellules tumorales.

6.1 Mise au point d'agents de contraste nanoparticulaires

Le but de mon étude était de synthétiser des nanoparticules porteuses d'agents de contraste, de tels systèmes devant permettre :

- Augmenter le temps de présence de l'agent de contraste dans le système sanguin
- Traverser la barrière hématoencéphalique après absorption par les macrophages
- Augmenter localement la concentration en lanthanide et par la même le signal IRM

Nous avons choisis d'utiliser les nanoparticules de silices, la synthèse Stober permettant d'obtenir une large gamme de diamètre (50-200 nm)¹⁵ ainsi que des nanoparticules d'alumine.

Une fois les particules synthétisées, nous avons effectué le greffage du complexe DTPA en adaptant des techniques décrites dans la littérature (couplage peptidique, réaction amine/ anhydride). Les nanoparticules ont été caractérisées par TEM (Figure 17), thermogravimétrie (ATG) et spectroscopie infrarouge par transmission et réflexion (IRTF et DRIFT) afin de contrôler l'efficacité du greffage.

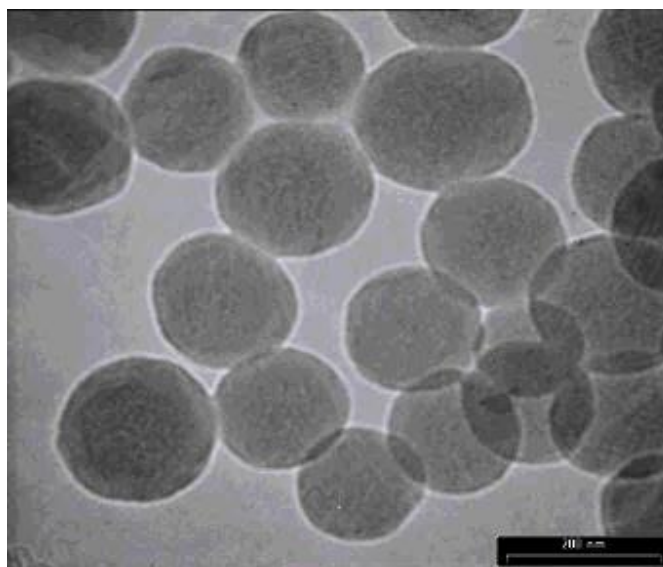


Figure 17 : Image TEM de nanoparticules de silice de 120 nm de diamètre

Afin d'augmenter la densité de greffage et par la même la teneur en lanthanide des nanoparticules, nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse basée sur la co-condensation directe de silane et d'aminosilane décrite jusqu'ici dans la littérature comme peu efficace et entraînant des diamètres de particules supérieur à

500 nm. Une fonction amine est en premier lieu greffée à la surface de nanoparticules de silice grâce à un composé aminosilane. La fonction amine peut ensuite réagir sur un bis (anhydride) par couplage peptidique. Le composé ainsi greffé peut complexer le métal choisi pour l'application. Nos conditions de synthèse nous ont permis d'obtenir des nanoparticules bien définies et de diamètre bien inférieur, de l'ordre de 100 nm. Le taux de greffage a lui aussi été amélioré par rapport à la méthode de greffage classique (Figure 18).

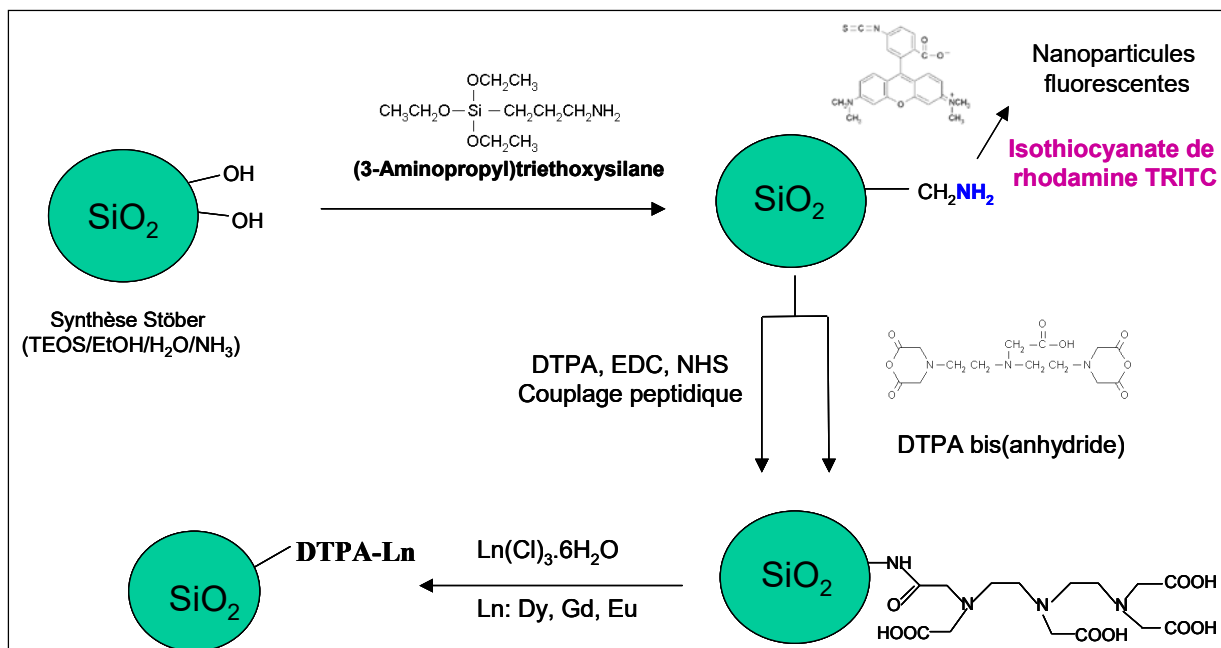


Figure 18 : Synthèse multi-étapes de nanoparticules greffées en agent de contraste

6.2 Evaluation des propriétés de contraste *in vitro* et *in vivo* des nanoparticules en imagerie IRM

L'absorption par les macrophages des nanoparticules fonctionnalisées par des agents de contrastes devrait permettre une amélioration significative du contraste à l'intérieur de cellules cibles. Nous avons pour cela étudié l'internalisation de nanoparticules par des cellules microgliales caractérisées par une forte capacité phagocytaire.

Les microglies sont des cellules immunitaires du système nerveux central (SNC). Elles réagissent à plusieurs stimuli, tels que l'adénosine triphosphate (ATP), le facteur activateur des plaquettes (PAF), les cytokines pro-inflammatoires et les chémokines. Elles libèrent en outre une vaste gamme de substances, dont des

facteurs de croissance qui interviennent dans le développement et la réparation du SNC. Elles peuvent cependant sécréter également des produits neurotoxiques, comme des molécules à oxygène réactif observées dans la neurodégénérescence associée à la maladie d'Alzheimer (MA). Il est donc d'un grand intérêt de pouvoir localiser avec précision les cellules microgliales.

En tirant profit de leur importante capacité phagocytaire, nous avons réussi à charger des microglies en agent de contraste greffé sur des nanoparticules d'alumine. Nous avons dans un premier temps synthétisé des nanoparticules portant des sondes fluorescentes (rhodamine) et vérifier leur internalisation par microscopie optique et analyse cytométrique. Il apparaît nettement sur les clichés que les particules sont bien internalisées par les cellules microgliales (Figure 19). Nous avons alors placées des cultures de microglies dans un milieu enrichi en nanoparticules greffées en gadolinium ou en dysprosium puis réalisé des images avec un imageurs à 9,4 T. Il s'en suit une nette augmentation du signal pour les microglies ayant internalisées les nanoparticules greffées en agent de contraste (facteur 2 à 10), signe d'une concentration des nanoparticules dans l'espace intracellulaires (Figure 20).

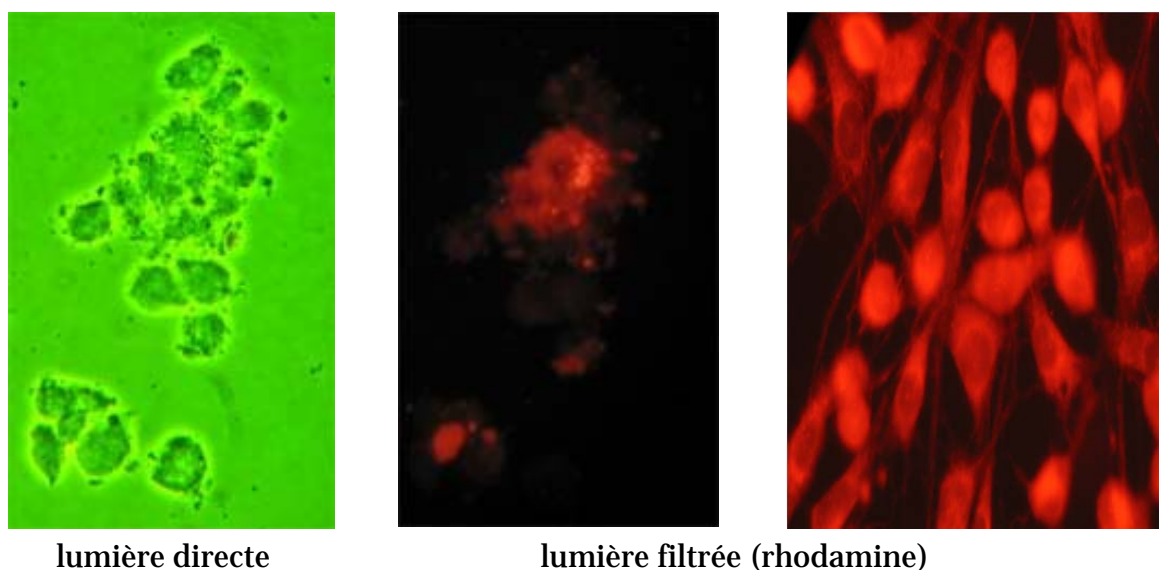


Figure 19 : Images par microscopie optique de microglies ayant internalisées des nanoparticules fluorescentes

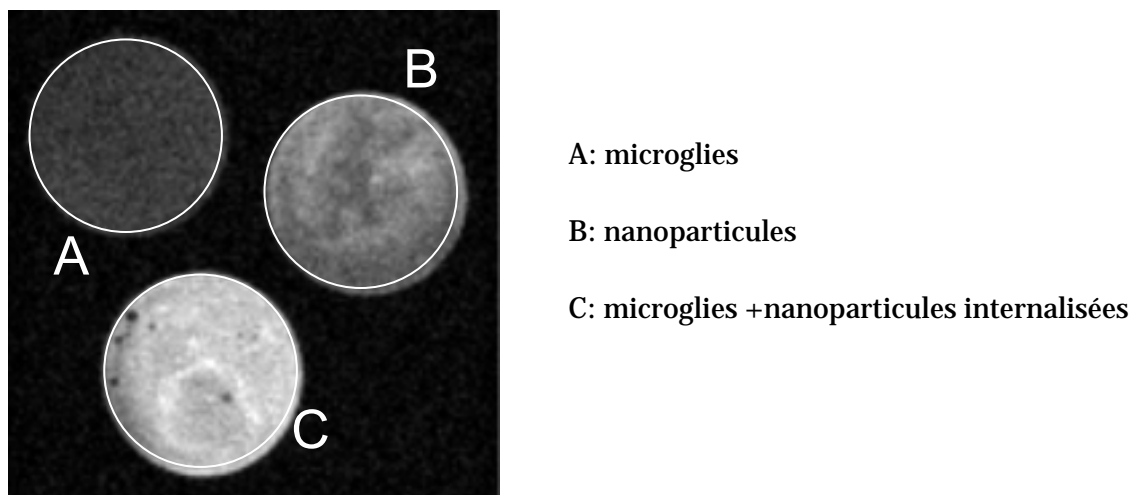


Figure 20: IRM de microglies chargées en nanoparticules

Ces résultats prometteurs ont permis d'envisager la possibilité de suivre l'évolution de cellules microgliales *in vivo*, en particulier aux niveaux de leur action sur les zones tumorales¹⁶. Les équipes du RMSB e de l'ICMCB ont continué à travailler dans cette thématique en développant des agents de contrastes comportant différents métaux, permettant une détection par différentes voies couplées (détection multimodale) comme la détection IRM associée à de la détection optique^{17,18}.

Publication

Voisin, P., Ribot, E. J., Miraux, S., Bouzier-Sore, A.-K., Lahitte, J.-F., Bouchaud, V., Mornet, S., Thiaudiere, E., Franconi, J.-M., Raison, L. and others. Use of lanthanide-grafted inorganic nanoparticles as effective contrast agents for cellular uptake imaging. *Bioconjugate chemistry* **18**, 1053–1063 (2007).

7 Elaboration de membranes de filtration polymères nanostructurées ou nanofonctionnelles

L'expérience acquise dans le domaine des nanoparticules et des polymères m'a fait rejoindre l'équipe « fibre creuse » du Laboratoire de Génie Chimique en 2005 pour y développer des membranes structurées et/ou fonctionnelles.

Ma motivation pour rejoindre cette équipe au sein d'un laboratoire de génie des procédés étaient de pouvoir y amener de nouvelles compétences dans le domaine des matériaux et de pouvoir y développer une recherche à la fois fondamentale et appliquée. J'étais aussi séduit par le fait que la recherche que je voulais y mener était clairement novatrice et que je disposerais d'un espace d'action et de réflexion original encore inoccupé au sein du laboratoire (Il convient bien sûr de préciser que ces nouvelles recherches s'appuieraient sur toutes les compétences et connaissances de l'équipe sur l'utilisation de polymères pour élaborer et modifier les membranes de filtrations, en particulier des travaux effectués par Philippe Aptel et Jean-Christophe Remigy).

Les paragraphes qui suivent y décrivent mes travaux.

J'utiliserai souvent le terme « nous », la recherche étant un travail d'équipe. Ce « nous » englobera, outre les stagiaires, doctorants et postdoctorants les personnes qui suivent :

- Jean-Christophe Remigy, animateur de l'équipe qui intervient dans les aspects procédés et modélisation
- Jean-Christophe Rouch, ingénieur d'études qui maîtrise le montage des pilotes de filtration
- Sandrine Desclaux, ingénieurs d'études, spécialiste dans la formulation et la caractérisation des membranes

7.1 Elaboration de membranes poreuses par polymérisation de microémulsions

De nombreux chercheurs ont essayé de comprendre et de modéliser les processus conduisant à la formation d'une membrane sans que les mécanismes soient tous bien compris et surtout contrôlés ou contrôlable lors de leur élaboration. La méthode classique d'élaboration par inversion de phase est donc issue en grande partie du savoir-faire du chercheur ou du fabricant. Nous avons essayé de mettre au point un

mode de fabrication qui permettrait de contrôler les propriétés finales de la membrane.

J'ai bénéficié pour développer ce programme d'une **ANR « Jeune chercheur »** (2006-2009) qui m'a permis de développer le projet pour lequel j'avais été recruté.

La rédaction du projet, sa mise en place puis sa conduite fut une expérience pour le jeune chercheur que j'étais et un excellent apprentissage à la direction de la recherche.

L'essentiel des manipulations ont été réalisées par Javier Escudero, chercheur post-doctoral dont j'ai dirigé les recherches.

L'analyse de la littérature couvrant la production de matériaux poreux nanostructurés dans des domaines aussi variés que les biotechnologies, la chromatographie, l'optoélectronique ou la catalyse permet d'identifier, *a priori*, trois voies de synthèses permettant de produire de manière contrôlée des solides poreux dont les pores sont dans la gamme 1-100 nm. Il s'agit de la polymérisation de microémulsion bicontinue, la polymérisation entre des cristaux colloïdaux et l'utilisation des propriétés d'autoassemblage des copolymères à blocs.

Les deux premières méthodes sont particulièrement intéressantes car elles permettent d'obtenir des membranes directement par polymérisation en évitant l'étape supplémentaire de la mise en forme du polymère à partir de sa solution et limiter ainsi l'utilisation de solvant et d'énergie. Elles permettraient d'obtenir des solides poreux avec des microstructures plus adaptées à la fonction des membranes, avec un coût et une complexité acceptables. Nous avons choisis de nous focaliser sur la polymérisation de microémulsion.

Une microémulsion est une dispersion de deux liquides immiscibles stabilisée par une interface de tensioactif (TA). Ces deux liquides sont les phases aqueuse et huileuse, organisées dans le volume selon différentes formes (micelles, lamelles, réseaux de canaux interconnectés...)(Figure 22). Pour la synthèse de membranes poreuses, l'idéal est de formuler une microémulsion bicontinue dont les phases sont organisées selon des réseaux de canaux interconnectés (phase éponge ou giroïde) (Figure 21) dont une phase est polymérisable.

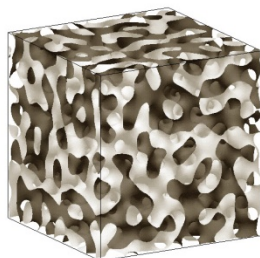


Figure 21 : Modélisation d'une structure en «éponge »¹⁹

Cette microémulsion sera notre *moule* et nous permettra de solidifier le *template*, par polymérisation de la phase huileuse. La porosité de la membrane est alors créée par le réseau des canaux de la phase aqueuse.

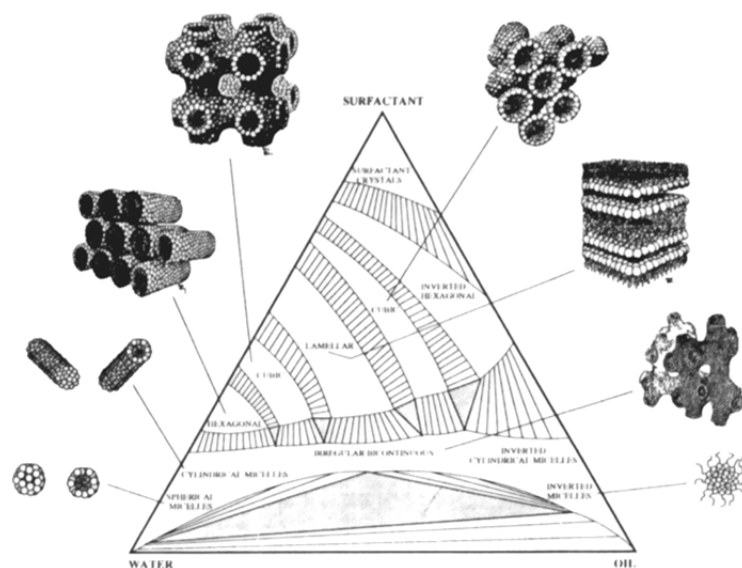


Figure 22 : Diagramme de phase d'une microémulsion

Chieng et al²⁰ ainsi que Liu et al²¹ ont publié des études de polymérisation de méthyle méthacrylate (MMA) et de 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA). Ces auteurs affirment que pour réussir à retenir la microstructure de départ, il est nécessaire d'employer des TA polymérisables. Nous sommes partis de cette paire de monomères pour démontrer que la technique est viable en utilisant des TA existants sur le marché, car Gan et al n'avait essayé que deux TA conventionnels avant de passer à l'utilisation des TA polymérisables.

Les TA doivent être sélectionnés en fonction des monomères ainsi qu'en fonction de la microstructure désirée. Selon la règle de Bancroft, au-dessous du HLB 7 et au-dessus du HLB 11 les systèmes micellaires directs et inverses sont formés de façon préférentielle. Les formulations avec des HLB compris entre 7 et 11 sont dans la région de transition et peuvent avoir des microstructures soit globulaires, soit lamellaires, soit bicontinues (également appelée phase éponge ou giroïde). Contrairement à ce qui était attendu, les phases bicontinues ont été obtenues pour des TA très hydrophiles (HLB supérieur à 13) : des alcools C_x polyethoxilés.

Pour les systèmes TA les plus intéressants les diagrammes de phases ont été obtenus par le titrage visuel, conductimétrique, et par mesures de taille des micelles par la technique de diffusion de la lumière, le long des lignes de dilution du diagramme. Ce travail permet de déterminer la concentration de TA minimale pour obtenir une formulation stable ainsi que les régions d'existence des différents types de microstructures. La Figure 23 représente le diagramme de phase pour la

formulation comprenant une phase aqueuse (solution aqueuse de HEMA), une phase huileuse (MMA) et éthylenglycol diméthacrylate (agent de réticulation) et un système tensioactif (1/3 eau, 1/3 de alcool primaire C9/C15 POE 11 et 1/3 du alkyl éther POE 9).

Une fois la zone de formulation identifiée, la phase de polymérisation peut s'avérer délicate car il est nécessaire que le système reste dans la zone désirée durant la polymérisation. Afin d'éviter la création des points chauds dans le milieu réactionnel, nous avons choisi un système d'amorceur de polymérisation redox formé par le persulfate de sodium (phase aqueuse) et N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine (phase huileuse). La transparence de la microémulsion puis du polymère obtenu sont un bon indice du caractère giroïde, un écart à la zone cible se traduisant par l'opacification de la solution ou du matériau, dû à la diffusion de la lumière par des zones de tailles supérieure à sa longueur d'onde. Nous avons mis au point une procédure qui permet d'obtenir des membranes transparentes, caractéristique de la phase giroïde, avec des taux de conversion presque totaux.

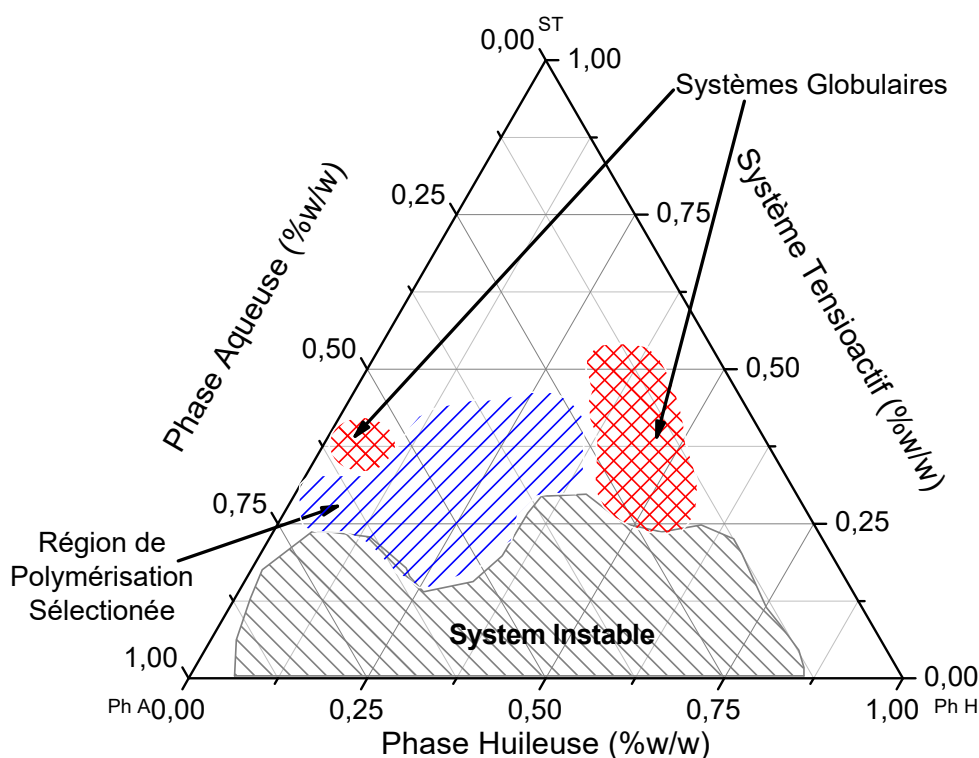


Figure 23 : Diagramme de phase pseudoternaire d'une microémulsion(HEMA, MMA,TA)

L'analyse chimique (DSC, TG), structurale (MEB, porométrie) et fonctionnelle (perméabilité et seuil de coupure) indique que les membranes synthétisées ont une structure similaire à celle d'une microémulsion phase éponge (microstructure de la

microémulsion de départ) (Figure 24). Cette structure de la porosité pourrait justifier la réponse élastique et dynamique des membranes que nous observons lors de leur mise en pression: une pressurisation rapide de la membrane provoque une diminution de la perméabilité. Cette diminution de la perméabilité est plus importante pour des écarts de pression plus importants (par exemple, le flux devient nul si une pressurisation de 0 à 2 bar est réalisée en quelques secondes). La membrane récupère la perméabilité normale ($L_p=80 \text{ l.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}.\text{h}^{-1}$) si elle est laissée sans pression appliquée pendant quelques heures. Ce type de réaction élastique est étonnant pour des membranes qui sont supposées être relativement rigides, du fait de leur composition chimique.

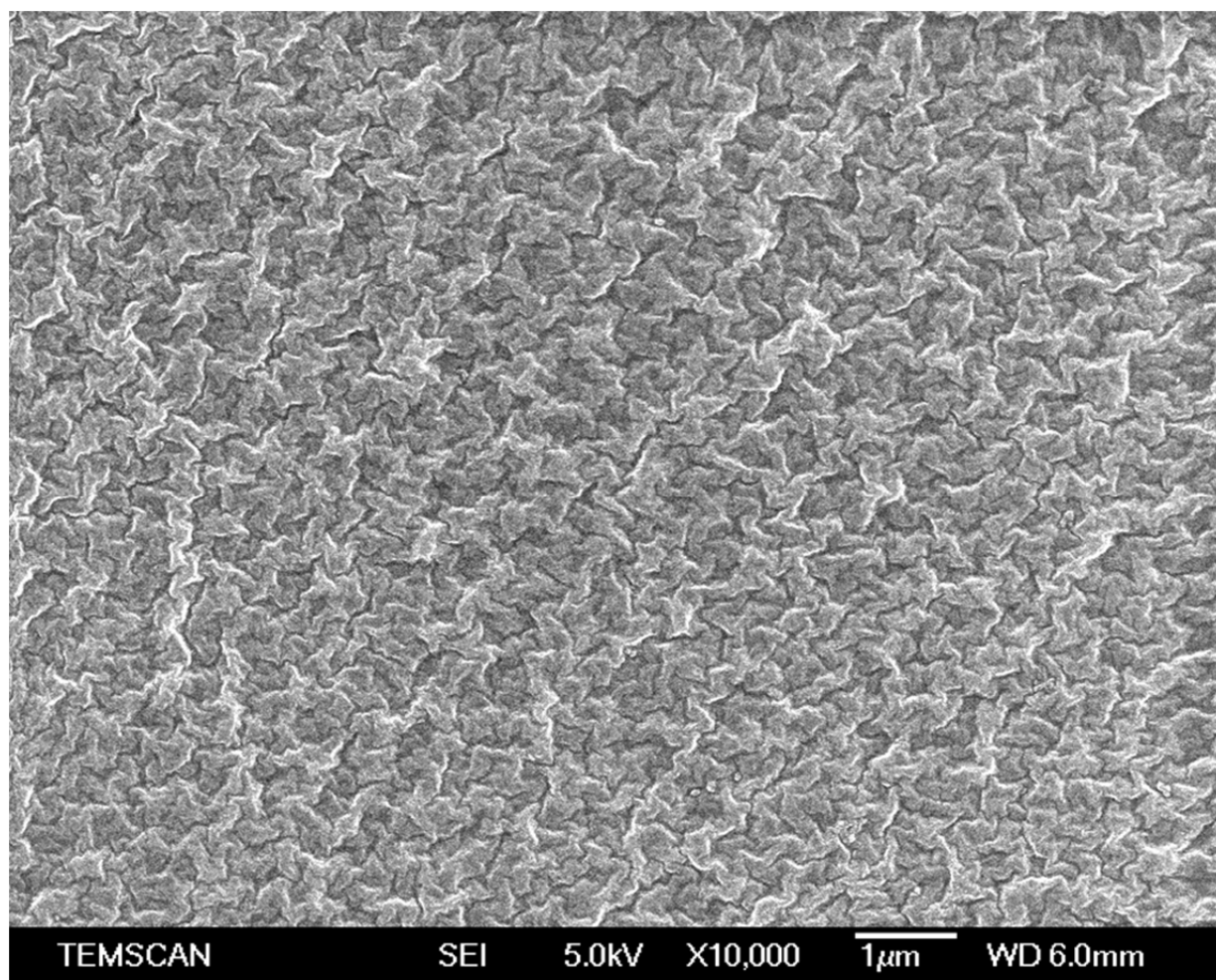


Figure 24 : Microphotographie MEB de la structure interne de la membrane

7.2 Conclusions et perspectives

La polymérisation de microémulsion mise en forme sous forme de couche mince permet d'obtenir des membranes poreuses. Toutefois, la tenue mécanique du matériau est restée faible et sa mise en œuvre délicate. La proportion de tensio-actif mise en jeu est importante et son extraction du matériau demande un rinçage avec une importante quantité d'eau. Nous n'avons pas continué de recherches actives sur cette thématique.

Toutefois, en 2013, Wu et al. ont synthétisé des nanoparticules d'AgCl dans une membrane obtenue à partir d'une microémulsion polymérisable de surfactant polymérisable et de méthacrylate de méthyle²².

En 2017, l'équipe de Figoli a modifié une membrane de polysulfone en déposant à sa surface une couche de microémulsion bicontinue polymérisable afin de diminuer le colmatage et de conférer à la surface des propriétés antimicrobienne²³

Nous pourrions explorer à nouveau cette voie pour modifier la surface de membrane et y incorporer des nanoparticules catalytiques (confer chapitre 6.3). Le dépôt de la microémulsion polymérisable devra être contrôlé afin d'obtenir une épaisseur qui permette d'incorporer suffisamment de catalyseur sans ajouter une résistance au transfert trop importante. Cette méthode devrait être transposable des membranes planes vers les membranes à géométrie fibre creuse, en adaptant si nécessaire le type d'amorçage de la polymérisation vers un amorçage par radiation UV.

Publication :

Sanz, F. J. E., Lahitte, J. F. and Remigy, J.-C. Membrane synthesis by microemulsion polymerisation stabilised by commercial non-ionic surfactants. *Desalination* **199**, 127–129 (2006).

7.3 Elaboration de membranes de filtration à empreintes moléculaires

Les membranes à empreinte moléculaire sont des matériaux imitant les propriétés des récepteurs biologiques (anticorps, enzyme). Elles permettent de retenir sélectivement une molécule cible grâce à des fonctions chimiques qui permettent de la complexer²⁴. La reconnaissance sélective de la molécule provient de l'agencement spatial des fonctions chimiques dans le matériau qui délimite un espace aux dimensions et configurations proches de ceux de la molécule cible. Ce site d'accueil est obtenu par « moulage » de la molécule cible lors de la synthèse (polymérisation) ou lors de la mise en forme du matériau (Figure 25).

Nous avons, en collaboration avec Clara Fournier et Nasreddine Kébir, du laboratoire des IMRCP, élaboré une membrane à empreinte moléculaire par inversion de phase de polysulfones sulfonés. La molécule cible était l'acridine orange, colorant fluorescent basique.

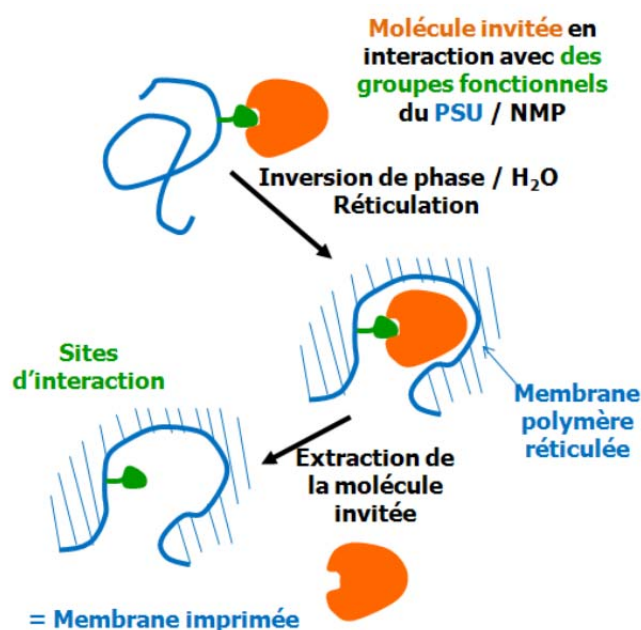


Figure 25 : Schéma de principe d'une membrane à empreinte moléculaire

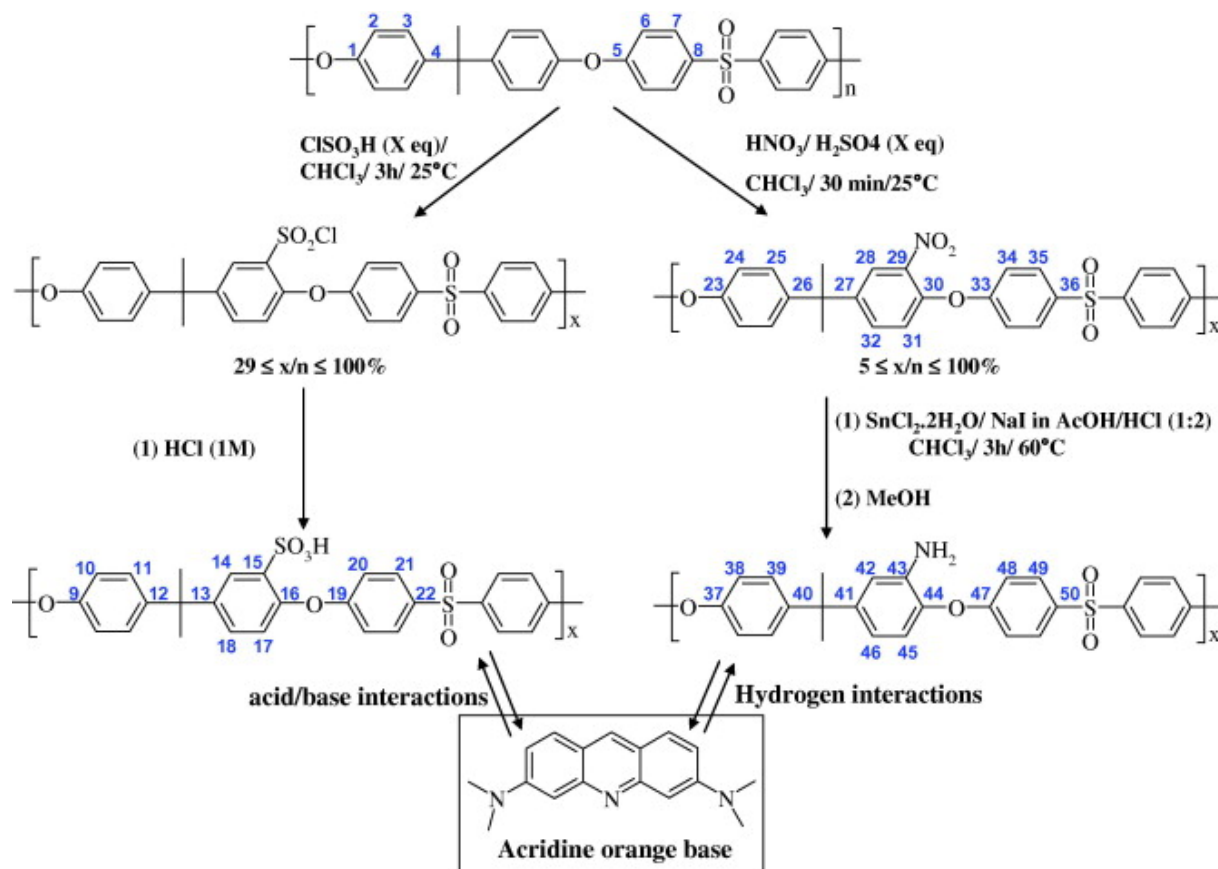
La synthèse est représentée dans la Figure 26. Les modifications envisagées (sulfonation, amination, allylation) ont pour but d'augmenter les interactions moléculaires entre l'acridine orange et les membranes, puis de réticuler ces dernières via des fonctions allyles pour accroître leurs performances en tant que membranes à empreinte moléculaire. Les taux de fonctionnalisation de la PSU ne doivent pas être élevés [10-25%] pour préserver ses propriétés mécaniques en milieu aqueux. L'introduction de groupes fonctionnels sulfonés ou aminés sur la polysulfone permet

d'augmenter la perméabilité des membranes tout en conservant leurs propriétés filmogènes. Les taux de sulfonation sont ajustés en fonction de la quantité d'acide chlorosulfonique introduit. Les taux d'amination (via la nitration) sont contrôlés par le temps de réaction avec un rapport acide nitrique/acide sulfurique de 2:1 (V:V). Ces conditions drastiques de pH conduisent néanmoins à une réduction de masses molaires non préjudiciables pour obtenir des membranes à empreinte moléculaire. L'introduction de groupes allyles permet de réaliser une post-réticulation sur les membranes. Nous avons étudié la complexation de l'acridine orange pour une polysulfone native et pour une polysulfone sulfonée. Pour cela, des membranes ont été réalisées par inversion de phase en présence d'acridine orange dans le bain de coagulation. La quantité d'acridine orange relarguée ensuite par la membrane ainsi que celle restante a permis de déterminer un taux de complexation montrant que 92 % de l'acridine orange restait complexé dans la membrane PSU-SO₃H et seulement 5% dans la membrane en PSU.

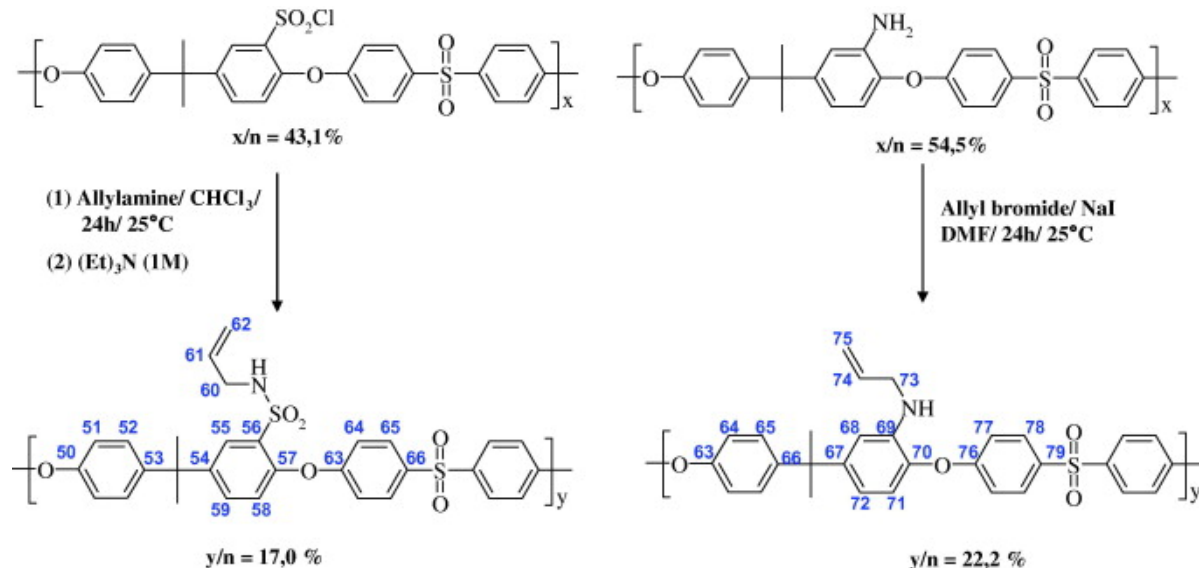
La suite à donner à ce projet serait d'étudier l'influence des paramètres de filtration (flux, pression, porosité de la membrane...) sur la rétention en agent cible. Après des essais sur les molécules modèles, une étude sur des micropolluants et sur des matrices complexes permettrait d'évaluer l'avenir de ce procédé dans le cas du traitement de l'eau.

Publication:

Kébir, N., Sabathié, N., Fournier-Noël, C., Fery-Forgues, S., Lahitte, J.-F. and Rémigy, J.-C. Chemically modified polysulfones for molecular imprinting. Synthesis and complexation with a fluorescent model template. *Reactive and Functional Polymers* **73**, 531–539 (2013).



Synthèse de polysulfones sulfonées et aminées.



Allylation de polysulfones aminées ou sulfonées.

Figure 26 : Modification chimique de polysulfone

7.4 Elaboration de membranes de filtration polymères catalytiques

Si la filtration membranaire présente de hautes performances pour la rétention de virus ou de bactéries, elle s'avère limitée pour retenir de plus petites molécules. La pollution des eaux de surfaces par des micropolluants tels que les composés chlorés ou les perturbateurs endocriniens est un problème majeur de santé publique et environnemental pour bon nombre de régions à travers le monde et appelle des solutions performantes face à l'ampleur du défi. Les méthodes conventionnelles de traitements (adsorption sur charbon actif, stripping à l'air) permettent de retirer en partie ces composés de l'eau sans toutefois les dégrader²⁵. Il est possible, en utilisant des catalyseurs à base de métaux de transition, d'éliminer complètement les composés chlorés en les convertissant en composés non-chlorés et moins toxiques²⁶. L'efficacité des catalyseurs est nettement accrue lorsqu'ils sont à l'état de nanoparticules métalliques (NPM), les NPM possédant des propriétés physico-chimiques uniques par rapport à la forme macroscopique du même matériau²⁷. Ainsi, le développement des NPM a connu un important essor dans le domaine de la catalyse, ces dernières années^{28,29}. Les nanoparticules provenant des métaux du groupe du platine sont connues pour présenter une forte activité catalytique par rapport aux autres métaux³⁰, notamment dans les réactions catalytiques hétérogènes.

Néanmoins, en raison de leur grande énergie de surface, le maintien des nanoparticules en suspension au sein d'un réacteur reste un problème critique notamment pour des applications à grande échelle pour des raisons de coût et de rejet dans le milieu naturel. Leur agrégation entraîne une perte de leurs propriétés. L'immobilisation de nanoparticules catalytiques dans une matrice polymère ou dans une membrane polymère permet de maintenir les nanoparticules au sein d'un réacteur tout en conservant leur réactivité³¹.

Diban et al. ont présenté dans un article de revue, *Membrane Reactors for in Situ Water Removal: A Review of Applications*, le potentiel des réacteurs membranaires dans le traitement de l'eau ainsi que dans la production de composés pharmaceutiques. Les auteurs soulignent la nécessité d'améliorer les matériaux membranaires pour une utilisation à l'échelle industrielle³².

A partir de ce constat, j'ai axé ma recherche depuis 2007 sur le développement de réacteurs membranaires catalytiques permettant la dépollution d'effluents contaminés. Nous avons aussi développé ce procédé en tant que réacteur membranaire catalytique pour la production de produits à fortes valeurs ajoutées dans l'industrie de la chimie fine. Nous voulions démontrer l'efficacité du concept du point de vue génie du procédé sans développer à ce niveau de la chimie catalytique lourde à mettre en œuvre.

La rencontre de George (Jordi) Macanas en 2007, chercheur post-doctoral catalan, de l'université autonome de Barcelone a été décisive pour l'émergence de cette nouvelle thématique au laboratoire. Le catalyseur de cette rencontre fut le professeur Maurice Comtat qui sut convaincre ce jeune chercheur catalan de traverser les Pyrénées pour venir travailler en terre occitane. Jordi Macanas avait développé une méthode de synthèse de nanoparticules métalliques qui permettait d'obtenir des nanoparticules de tailles proches de 5 nm en absence totale d'aggrégation et stabilisées durablement dans une matrice polymère (Inter Matrix synthesis)³³. Il ne restait plus qu'à transposer cette méthode vers les procédés membranaires.

L'objectif était donc d'incorporer durablement des nanoparticules métalliques au sein d'une membrane polymère plane ou fibre creuse et de réaliser, par filtration d'une solution contenant la molécule d'intérêt, à la fois la réaction et la séparation. D'abord axée sur la mise au point du matériau, notre recherche a ensuite porté sur la compréhension puis l'optimisation du procédé.

Bien avant le développement des nanotechnologies, les réacteurs membranaires à base de fibres creuses ont été développés au début des années 1980. Leur géométrie permet un important rapport surface / volume et facilite ainsi les réactions entre un gaz et un liquide en raison de la grande surface d'échange proposée. Nous avons voulu combiner ces deux progrès scientifiques (nanoparticules catalytiques et réacteurs membranaires). Pour cela, nous avons comparé différents types d'incorporation de nanoparticules et de modification de membranes et les effets qui en résultent concernant l'efficacité catalytique du matériau obtenu.

La surface des membranes polymères étant généralement neutre, nous en avons modifié la surface par photo-greffage UV de groupes fonctionnels capables de retenir des ions métalliques précurseurs ou par dépôt de multicouches de polyélectrolytes (méthode Layer by layer). Les performances catalytiques des membranes ont été évaluées pour différentes réactions comme la réaction modèle de la réduction du p-nitrophénol en p-aminophénol en présence de borohydrure de sodium en mode contacteur membranaire traversé ou des réactions de couplage c-c type Suzuki. Des taux de conversion proches de 100% ont pu être obtenus en un seul passage à travers la membrane pour des temps de séjour de l'ordre de la seconde à la dizaine de seconde ainsi qu'une augmentation de la sélectivité.

7.4.1 Etat de l'art de la recherche sur les membranes catalytiques polymères

L'essentiel de la recherche sur les membranes catalytiques concerne l'utilisation de membranes céramiques mettant en jeux des réactions à hautes températures. Par exemple, lors des congrès ICCMR (International Conference on

Catalysis in Membrane Reactors) de 2011 et 2013, 95% des communications portaient sur l'utilisation de membranes céramiques. Dans un article de revue « Flow-through catalytic membrane reactor –Principles and applications » de Westermann et al.³⁴, les membranes polymères ne représentent que 4 citations sur les 66 que compte la bibliographie.

Drioli considère que les membranes catalytiques peuvent être divisées en 3 groupes³⁵ :

- Membrane catalytique active : le catalyseur est intégré dans la membrane
- Membrane intrinsèquement catalytique
- Membrane catalytique inerte : la membrane retient le catalyseur dans le réacteur. Son rôle est d'extraire un réactant (pour par exemple déplacer un équilibre réactionnel ou éviter des réactions secondaires) ou d'amener un réactif.

Dans chacun de ces trois cas, la membrane peut permettre d'améliorer le contact entre les différentes phases en particulier en mode convection en forçant les différents réactifs à se rencontrer. Nous montrerons dans nos recherches que cet aspect explique une partie de l'efficacité des réacteurs membranaires catalytiques par rapport aux réacteurs en procédé discontinu.

L'équipe de Sylain Miachon a proposé une classification des différents types de réacteurs catalytiques. Cette classification est largement reprise dans les publications concernant le sujet³⁶.

- Extracteur : la membrane permet de séparer de façon sélective les produits des réactifs grâce à sa permselectivité vis-à-vis d'un des produits entraînant le déplacement de l'équilibre réactionnel.
- Distributeur : la membrane contrôle la quantité des réactifs en fonction de leurs propriétés et conditions de transfert. Ce mode est particulièrement adapté au contacteur gaz/liquide.
- Contacteur : la membrane favorise le contact entre les réactifs et le catalyseur. La réaction a lieu dans la membrane. Ce mode peut être lui-même divisé en 2 sous modes :
 - contacteur interfacial : les réactifs sont introduits de chaque côté de l'interface que forme la membrane
 - contacteur traversé : c'est le mode le plus proche de la filtration traditionnelle. La solution contenant les réactifs passe à travers la membrane. La réaction a

lieu dans la membrane (Figure 27). Il n'est pas ici souhaitable que la membrane présente une rétention vis-à-vis d'un des produits.

C'est ce dernier mode que nous avons préférentiellement utilisé dans nos études.

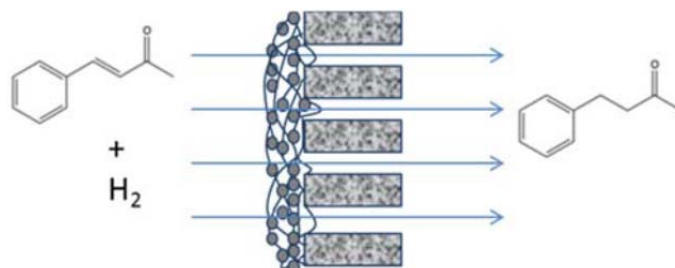


Figure 27 : Représentation schématique d'une membrane catalytique en mode contacteur traversé.³⁷

Une première approche pour obtenir des membranes catalytiques a été d'incorporer le catalyseur lors du procédé de fabrication de la membrane. En 1998, Peinmann et al. obtiennent une membrane polymère catalytique en incorporant des particules de catalyseurs (4.45 m% palladium and 0.95 m% cuivre) de taille de 2.5 μm dans le collodion à base de polyetherimide (Figure 28)³⁸. Ils mettent en évidence le rôle du transfert de masse sur la réaction de réduction des nitrates et démontrent le rôle important du temps de séjour pour les réactions consécutives, la formation d'ammoniaque étant par exemple réduite en diminuant le temps de contact avec le catalyseur. La quantité de catalyseur représente 27 % de la masse du matériau.

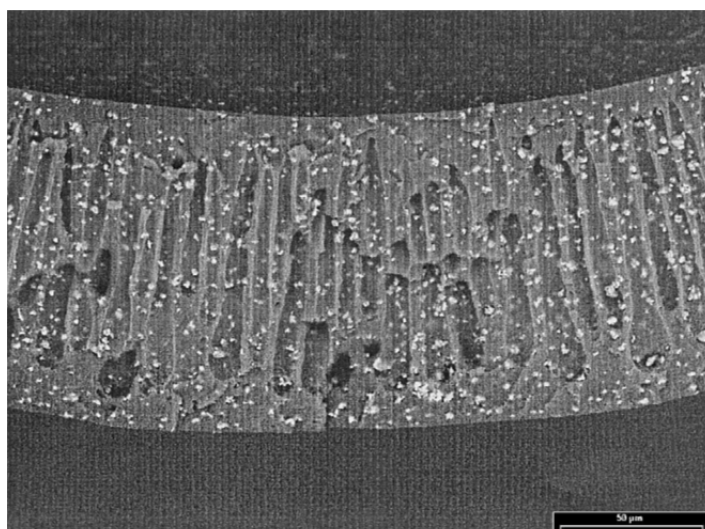


Figure 28: Image obtenue par microscopies électronique SEM d'une fibre creuse poreuse de polyetherimide incorporant un catalyseur palladium/cuivre

La majorité des auteurs ont mis en évidence l'importance d'éviter l'aggrégation des nanoparticules en les stabilisant dans le matériau. L'approche privilégiée est celle consistant à stabiliser les nanoparticules par contact avec des polyélectrolytes. Par exemple, Li et al.³⁹ ont choisis la stratégie qui consiste à immobiliser les nanoparticules d'or à la surface de sphères polymères de taille submicrométrique à base de poly(glycidyl methacrylate) et d'un polyélectrolyte cationique, le poly(allylamine).

Liu et al.⁴⁰ ont incorporé des nanoparticules catalytiques de nickel/phosphide (sous forme non cristalline) dans des membranes à base de nanofibres de poly(éthylène-co-alcool vinylique). Les constantes de vitesse apparentes sur la réaction de réduction catalytique du para-nitrophenol sont inférieures d'un facteur deux à celles obtenues dans nos travaux malgré un large excès de réducteur (NaBH_4).

Groschel et al. ont étudié l'hydrogénation du propyne en propène en utilisant une membrane à base de poly(acide acrylique) réticulé chargée en nanoparticules de Pd et concluent que le taux de conversion et la sélectivité sont déterminés par le temps de résidence du réactif gazeux dans la membrane⁴¹.

Schmidt et al. ont étudié l'hydrogénation sélective partielle de composés insaturés en utilisant une membrane catalytique à base de poly(acide acrylique) réticulé chargée de nanoparticules de Pd⁴². Ils ont montré que comparé à un lit fixe fluidisé, la sélectivité pour le composé désiré (géraniol) pouvait être améliorée de 40%, principalement grâce à une amélioration du transport vers le catalyseur et sans influence de la nature du matériau support.

Ceia et al. ont utilisé une membrane composite à base de poly(alcool vinylique) réticulée et chargée en zéolite (H-USY), pour la synthèse de l'arôme de jacinthe⁴³. La membrane assurait le contact entre les réactifs et le catalyseur tout en évacuant par pervaporation l'eau formée durant la réaction, déplaçant ainsi l'équilibre vers la formation du produit d'intérêt.

Wang et al. ont développé une membrane polymère catalytique formée de nanofibres de polyacrylonitrile obtenue par électrospinning dopées par des nanoparticules de MnO_2 dispersées de manière uniforme⁴⁴. L'agent réducteur pour obtenir les nanoparticules métalliques est de la polydopamine, déposée sur les fibres. La filtration s'effectue de manière uniquement gravitaire. Une élimination de 95% du bleu de méthyl est obtenue.

Singh et al. ont étudié une membrane polymère asymétrique (polyimide) intégralement décorée par du Pt (à l'état massif) pour hydrogéner partiellement l'huile de soja⁴⁵. Ils mettent en évidence l'intérêt d'un réacteur membranaire pour

cette application généralement limitée par le transfert de masse diffusionnel des réactants de la phase gaz vers la phase liquide et les sites actifs du catalyseur. Les conditions utilisées permettent de diminuer la production d'acide gras trans.

L'équipe de Bhattacharyya a préparé des membranes catalytiques en incorporant le sel métallique (FeCl_2 et NiCl_2) dans la solution de collodion à base d'acétate de cellulose, puis en immergeant un film dans une solution de NaBH_4 pour réduire le métal sous forme de nanoparticules de taille (mesurée par TEM) autour de 25 nm et peu agrégées. Les membranes ont montré une bonne activité pour la déchloration de dichloroéthylène mais seuls des essais en batch ont été menés⁴⁶. Puis en 2005, Bhattacharyya et al. ont inclus des nanoparticules bimétalliques Fe/Ni et Fe/Pd dans un gel de poly(acide acrylique) remplissant les pores d'une membrane de microfiltration en polysulfone puis ont testé leur efficacité sur la déchloration du DCE, uniquement en mode batch²⁸. Une technique similaire d'obtention de membrane catalytique a été utilisée en 2007 avec une membrane de PVDF⁴⁷ puis a été testée en mode filtration (flux convectif) sur la réaction de déchloration de dichlorobiphenyl. Les auteurs ont montré que la conversion augmentait avec le temps de résidence dans la membrane avec un facteur d'accélération comparé au mode batch de l'ordre de 180. En utilisant la même membrane et la même réaction, Bhattacharyya propose en 2008 une modélisation d'un réacteur membranaire catalytique basée sur un modèle d'équation 2D pour corrélérer et simuler le transfert de masse et la réaction dans les pores de la membrane sous un flux convectif issu d'une pression transmembranaire⁴⁸. Le modèle en accord avec l'expérience indique que la constante de vitesse apparente de la réaction augmente avec la concentration en Pd, avec la diminution de la taille des pores (en diminuant le chemin de diffusion des réactifs) et avec le coefficient de diffusivité du réactif (fonction ici du taux de réticulation du gel polymère de poly(acide acrylique)).

En 2011, Bhattacharya a publié une nouvelle méthode pour réduire les sels métalliques en remplaçant l'agent réducteur (NaBH_4) par des extraits de thé vert, riches en polyphénol pouvant agir à la fois comme agent chélatant et stabilisant des nanoparticules⁴⁹. Les nanoparticules sont ainsi protégées de l'oxydation et de l'aggrégation ce qui prolonge leur durée de vie. Elles sont dans un premier temps moins actives que celles obtenues par réduction de sels métalliques par NaBH_4 mais montrent une réactivité constante après 3 mois d'utilisation répétée alors que celles obtenues avec NaBH_4 montrent une diminution d'efficacité de 20 % après 4 cycles d'utilisation.

L'équipe de Peinmann a développé une méthode innovante pour obtenir des structures contrôlées à la surface de membranes planes ou fibres creuses. La technique est basée sur l'autoassemblage de micelles de copolymères à blocs et permet d'obtenir des membranes isoporeuses. Les copolymères de PS-b-PVP pouvant

stabiliser des nanoparticules métalliques, l'équipe de Peinmann a incorporé des nanoparticules d'or sur la peau externe de la membrane fibre creuse. L'activité catalytique a été testée sur la réaction de réduction catalytique du para-nitrophénol avec une conversion de 77% mais une faible production horaire en raison de la faible perméabilité de la membrane ($20\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$)⁵⁰. La même équipe a développé la méthode dite CIPS (complexation-induced phase separation) qui utilise des complexes macromolécule-métal pour former la peau dense d'une membrane asymétrique, le support poreux étant obtenu par inversion de phase⁵¹. Les polymères utilisés possèdent alors des groupes fonctionnels qui interagissent fortement avec l'ion métallique et permettent une distribution uniforme concentrée dans la couche superficielle de la membrane. Pour cela le processus d'inversion de phase pour créer la membrane à partir d'une solution concentrée du polymère complexant se fait en utilisant une solution aqueuse de sel métallique comme non solvant du polymère. Les auteurs ont utilisés des polymères contenant des ligands sulfures dans leur chaîne principale comme le polythiosemicarbazide⁵² ou le polythiourea (obtention de membranes denses) ou le (polysulfone-g-1,2,3-triazole). Les membranes ont été testées avec succès sur la réduction du nitrophénol (99% de conversion) et sur la réaction de couplage de Suzuki (90-95% de conversion). Cette méthode permet d'obtenir des concentrations en métal très élevées. Les auteurs ont par exemple réussi à élaborer une membrane à base de poly(thiosemicarbazide) contenant 33.5% massique de nanoparticules d'or. Toutefois, malgré cette quantité importante de catalyseur, les vitesses apparentes concernant la réaction du nitrophenol étaient du même ordre de grandeur que celles que nous avons obtenues avec des membranes contenant 100 fois moins de métal. Il apparaît alors clairement que le facteur majeur pour obtenir une constante de vitesse apparente élevée n'est pas la quantité de métal mais sa concentration locale élevée dans une zone de la membrane.

Il peut être intéressant d'utiliser des membranes en polymère peu réactif aux techniques habituelles de modification de surface. Volkov et al. ont fonctionnalisé des fibres creuses de polypropylène avec des nanoparticules de palladium par un traitement avec une solution alcaline de soude (25% massique) suivit de l'étape classique imprégnation/réduction⁵³. Les nanoparticules ont un diamètre compris entre 10 et 300 nm avec des agrégats compris entre 200 nm et 10 μm . Les fibres ont ensuite été utilisées pour désoxygéner l'eau par hydrogénation du dioxygène dissous.

En 2014, Faria et al.⁵⁴ ont utilisé une membrane polymère en acétate de cellulose chargée en nanoparticule de Pd pour effectuer la catalyse de Suzuki-Miyaura dans l'eau sans addition de phosphine. Le procédé est alors présenté comme un procédé « vert ».

En 2015, Wang et al. ont réalisé des membranes à base d'un mélange de nanoparticules de poly(acide méthacrylique) et de PVDF⁵⁵. La membrane a ensuite

été chargée par des nanoparticules de Pd par la méthode imprégnation/réduction de sel de Pd puis testées sur la réaction de réduction catalytique du para-nitrophénol. Les auteurs ont obtenus des taux de conversions élevés en privilégiant la filtration tangentielle. La bibliographie de cet article de 2015 faisant références aux réacteurs membranaires polymères catalytiques comporte 3 de nos articles, 2 articles de Jordi Macanas qui a travaillé comme post-doctorat dans notre équipe, un article de Merlin Breuning avec qui nous avons collaboré ainsi qu'un article de Bhattacharyya.

En 2016, Wenying et al. ont étudié la transesterification d'huile de soja à travers un réacteur catalytique membranaire composé d'une membrane en polysulfone quaternisée. Les fonctions basiques assurent la catalyse de la transesterification⁵⁶. Les auteurs démontrent en s'appuyant sur une modélisation du réacteur que le contact intensif entre les réactants et le catalyseur est à l'origine de la grande efficacité du procédé.

En 2017, Chappa et al. ont développé une membrane polymère en polypropylène dont les pores sont comblées par un gel de polyacrylate comportant des molécules d'hydrazine greffées. Ces molécules d'hydrazine permettent la réduction in situ de sel de Pd sous forme de nanoparticules de Pd. L'application visée est la réduction de UO_2^{2+} en U^{4+} .

La bibliographie nous confirme donc que la stratégie consistant à inclure des nanoparticules métalliques au sein d'une membrane pour la rendre catalytique est une stratégie efficace.

Nous en avons dégagé les tendances suivantes pour diriger nos recherches sur cette thématique :

- alors que de nombreuses recherches se contentent d'étudier leurs membranes en mode discontinu, le mode filtration continue est plus riche d'enseignements, permettant une amélioration nette de l'activité catalytique.
- le taux de conversion et la sélectivité d'une réaction sont déterminés par le temps de résidence du réactif dans la membrane.
- l'amélioration du transport des réactifs vers le catalyseur améliore les performances par rapport au procédé en réacteur discontinu généralement limité par le transfert de masse diffusionnel.
- la manière dont les nanoparticules sont incorporées influence la réactivité de la membrane : plus que la quantité incorporée, il est essentiel de rechercher une concentration locale de nanoparticules élevée.
- il est primordial de s'assurer de la stabilité des nanoparticules dans la membrane en se préservant de leur agrégation ou de leur relargage dans la solution traitée.

- la stratégie à adopter pour une nouvelle membrane catalytique sera de la tester sur des réactions modèles bien décrites dans la littérature avant d'élargir l'application à des réactions catalytiques de plus grand intérêt. Les résultats seront grandement valorisés si l'on peut les associer à une modélisation du procédé d'élaboration du matériau et du procédé mettant en œuvre le réacteur membranaire catalytique du point de vue de la réaction.

Le tableau 5 reprend l'essentiel des recherches effectuées sur les membranes polymères catalytiques de 1994 à 2017.

Tableau 5 : Réaction, catalyseur et type de matériau membranaire mis en œuvre

| Type de réaction | Catalyseur | membrane | Mode Batch ou Continu | année |
|--|---|---|-----------------------------|-------|
| Perméation de gaz | | | | |
| MTBE decomposition ⁵⁷ | H3PW12O40 | Acétate de cellulose | C | 1994 |
| Hydrogénation du butadiène en 1-butène ⁵⁸ | Pd | Acétate de cellulose, PAN, PSU | C | 1995 |
| Réduction du nitrous oxide ⁵⁹ | Pd,Ag | PAIs | B | 1995 |
| Hydrogénation partielle des alkynes ⁶⁰ | Pd | Acétate de cellulose | C | 1997 |
| Hydrogénation de l'éthylène et du propylène ⁶¹ | Pd | PolyMTD | B | 1998 |
| MTBE decomposition ⁶² | H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | PPO/Al ₂ O ₃ | C | 2001 |
| Hydrogénation du méthylène–cyclohexane ⁶³ | Pd | PVDF ₂₀ PVP ₁₀ , PVDF ₂₀ | C | 2002 |
| Hydrodecholorination du chlorobenzène ⁶⁴ | Pd | PDMS/PAN | C | 2003 |
| Réduction du nitrate et nitrite par H ₂ ⁶⁵ | Pd-Cu | Polyamide | C | 2003 |
| Dimerisation de l'isobutène ⁶⁶ | W | Nafion SAC-13/Teflon/PDMS | C | 2004 |
| Hydrogénation du propyne ⁴¹ | Pd | PAA | C | 2005 |
| Hydrogénation du géraniol ⁴² | Pd | PAA | C | 2005 |
| Hydrogénation du propyne ⁶⁷ | Pd | PDMS | C | 2007 |
| Hydrogénation de l'oxygène ⁶⁸ | Pd | PP | C | 2007 |
| Hydrogénation du nitrotoluène ⁶⁹ | Pd | Chitosan | C | 2009 |

| | | | | |
|---|--|--|-------|--------------|
| Hydrogénation de l'huile de soja ⁴⁵ | Pt (massif) | PI | C | 2010 |
| Hydrogénation de l'oxygène ⁵³ | Pd | PP | C | 2011 |
| Oxydation du méthanol ⁷⁰ | Pd et Pt | poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) oxide | B | 2014 |
| retrait de H ₂ S de CH ₄ et CO ₂ ⁷¹ | Ag | PDMS | C | 2014 |
| Oxydation du phénol ⁷² | polyoxométalate | PI | C | 2015 |
| Réaction en phase liquide | | | | |
| Oxydation du cyclohexane ⁷³ | FePcY | PDMS | C | 1996 |
| Epoxidation du cyclohexène et du styrène ⁷⁴ | <i>Cis</i> [Mn(bp _y) ₂] ²⁺ -NaY | PDMS | B | 1996 |
| Hydrogénation du méthylacetoacetate ⁷⁵ | Rh-MeDuPhos | PDMS | B | 1997 |
| Hydratation du α-pinène ^{76,77} | HPMo | PVA | C - B | 2000 2005 |
| Hydratation du α-pinène ⁷⁷ | USY | PDMS | C | 2000 |
| Oxydation du Cyclohexane et n-dodecane ⁷⁸ | FePcY | PDMS | C | 2000 |
| Photooxydation d'alcools ³⁵ | W ₁₀ O ₃₂ ⁴ | PDMS/PVDF | B | 2003 |
| déchloration de dichloroéthylène ⁴⁶ | FeCl ₂ et NiCl ₂ | AC | B | 2004 |
| Déchloration de dichloroéthylène ²⁸ | Fe/Ni et Fe/Pd | PAA/PS | B | 2005 |
| Oxydation du cyclohexane ⁷⁹ | Fe(TPP)Cl Fe(PCI ₈)Cl | PDMS | B | 2005 |
| Oxydation du alcool benzylique en benzaldehyde ⁸⁰ | (Py,Pb ₂ Ru ₂ O ₆ O') | Nafion 417 | B | 2005 |
| Oxydation d'amine secondaires et de sulfides ⁸¹ | Ti(IV)/C3-Symmetric Trialkanolamines | PVDF/PEEKWC/PAN | B | 2006 |
| Déchloration de dichlorobiphényle ⁴⁷ | Fe/Ni et Fe/Pd | PAA/PVDF | B | 2007 |
| Aziridination ⁸² | Complexe Ru/porphyrine | PES/PS/ Hyflon AD60X | B | 2008 |
| Oxydation du benzène en phénol ⁸³ | CuO | PVDF | C | 2009 |

| | | | | |
|---|--------------------------------|---|-----|-------|
| Réduction du p-nitrophénol ⁸⁴ | Pd | PES-SO3/ Nafion | B | 2012 |
| Hydrogénation de composés insaturés (1,5-cyclooctadiene, 3-hexyn-1-ol, 4-phenyl-3-buten-2-one,) ⁸⁵ | Pd | PVA, PEG | B | 2013 |
| Réduction du p-nitrophénol ⁴⁰ | Au | PGMA@PAH | B | 2013 |
| Réduction du p-nitrophénol ⁵⁰ | Au | PS-b-PVP | C | 2013 |
| Réduction du p-nitrophénol ⁸⁶ | Au | Nanotube de carbone/treillis métallique | B-C | 2013* |
| Réduction du p-nitrophénol, Couplage de Suzuki ⁵² | Au | Polythiosemicarbazide/polythiourea/polysulfone-g-1,2,3-triazole | B-C | 2014 |
| n-bromooctane ⁸⁷ | pyridine quaternisée | PE | C | 2014 |
| Catalyse de Suzuki-Miyaura dans l'eau sans addition de phosphine ⁵⁴ | Pd | acétate de cellulose | B | 2014 |
| Réduction catalytique du p-nitrophénol ⁵⁵ | Pd | poly(acide méthacrylique) et PVDF | C | 2015* |
| Production d'hydrogène à partir de NaBH ₄ ⁸⁸ | Ni | PVDF | C | 2015 |
| Electrooxydation catalytique de l'acide formique ⁸⁹ | Pd | Graphene/ polyimide | B | 2015 |
| Oxydation du Reactive blue par H ₂ O ₂ ⁹⁰ | Fe ₃ O ₄ | Chitosan | C-B | 2015 |
| Réduction du p-nitrophénol ⁹¹ | Au et Ag | PET | B | 2015 |
| Esterification de l'huile de soja ⁹² | Fonction guainidinyll | Chitosan | B | 2015 |
| Suzuki/iodo benzene phenyl boronic acide ⁹³ | Pd | PS aminée | C | 2015 |
| Dégradation de l'acide cyclohexanoïque par H ₂ O ₂ ⁹⁴ | Fe ₂ O ₃ | PVDF/nanotube ne carbone | B-C | 2015 |
| Suzuki iodo benzene phenyl boronic acide ⁹⁵ | Pd | poly(NIPAm-DMAPM-APM-BIS) | C | 2015 |
| Dégradations de colorants ⁹⁶ | polyoxometalates | PEI | C | 2016 |
| Elimination du trichloroéthylène dans l'eau ⁹⁷ | Pd | PP | C | 2016 |
| Transesterification d'huile de soja ⁵⁶ | Amonium quaternaire | PS quaternisée | C | 2016 |

| | | | | |
|---|--------------------------|---|-----|-------|
| Réduction du p-nitrophénol ⁹⁸ | Ag | PVDF/microsphere de PMMA | C | 2016* |
| Réduction du p-nitrophénol ⁹⁹ | Ag | PUA-Opale inverse 3D/polydopamine | C | 2016* |
| Réduction du nitrophénol ¹⁰⁰ | Ni | PVA-co-PE | B | 2016* |
| Réduction du p-nitrophénol ¹⁰¹ | Ag | PVDF/poly(dopamine) | C | 2017* |
| Réduction du p-nitrophénol ¹⁰² | Au,Ag,Pd | PVDF/sphère de poly(acide méthacrylique) | C | 2017* |
| réduction de UO_2^{2+} en U^{4+} ¹⁰³ | Pd | PP/PA-Hydrazine | B | 2017 |
| Dégradation du PCB ¹⁰⁴ | Fe/Pd | PVDF/PAA | B-C | 2017* |
| Pervaporation | | | | |
| Hydrogénation du 4-chlorophenol ¹⁰⁵ | Pd | PEBA | C | 2002 |
| Esterification de Propanol et d'acide propionique ¹⁰⁶ | PSSA | PAN, PVA | C | 2003 |
| Esterification de l'acide acétique et de l'éthanol ¹⁰⁷ | Amberlyst 15 et 30 | hydrophilic Pervap 1000 membrane (Sulzer)/PVA | C | 2008 |
| Synthèse de l'arôme de jacythe ⁴³ | zéolite (H-USY), | PVA | C | 2014 |
| Esterification de l'acide acétique et du n-butano ¹⁰⁸ | Résine échangeuse d'ions | PVA/PES | C | 2014 |
| Photocatalyse | | | | |
| Dégradation de PatentBlue ¹⁰⁹ | TiO2 | PES-sulfonée | C | 2004 |
| Dégradation de RB5 ¹¹⁰ | TiO2 | PVDF | B | 2009 |
| Dégradation d'acide humique ¹¹¹ | TiO2 | PVDF-PEG | C | 2012 |
| Dégradation du bleu de méthylène ¹¹² | TiO2 | PVDF | C | 2012 |
| Dégradation d'acide humique ¹¹³ | TiO2 | PVDF-LiCl | C | 2014 |
| Dégradation de BSA ¹¹⁴ | TiO2 | PVDF | C | 2015 |
| Dégradation du bleu de méthylène ¹¹⁵ | TiO2/ZnO | PVDF | C | 2017 |

7.4.2 Développement de réacteurs membranaires polymères catalytiques

En nous basant sur l'état de l'art, nous avons développé un procédé d'élaboration de réacteur catalytique à base de membranes polymères et de nanoparticules métalliques. Le choix de l'utilisation de membranes polymères est venu du faible nombre de publications sur le sujet par rapport aux domaines des membranes céramiques, en particulier en mode filtration. Nous pensions que les recherches accumulées aux laboratoires concernant l'élaboration, la modification, la mise en œuvre et le contrôle des procédés de filtrations membranaires nous permettraient d'apporter une contribution significative et originale à cette thématique encore au final peu explorée du point de vue du procédé.

7.4.2.1 Incorporation de nanoparticule métallique dans une membrane polymère

Il existe deux voies pour obtenir un matériau chargé en nanoparticules métalliques. La voie dite *ex situ* consiste à d'abord synthétiser des NPM puis à les incorporer dans un deuxième temps dans la matrice polymère. La voie *in situ* consiste à réaliser la synthèse des NPM directement dans le matériau. Dans les deux cas, il est nécessaire que des fonctions ionogéniques soient présentes dans le matériau afin de stabiliser les précurseurs métalliques et les nanoparticules.

Le laboratoire avait déjà développé une stratégie efficace de fonctionnalisation de surface membranaire afin d'y fixer des polymères chargés dans le but d'augmenter la rétention de membranes d'UF ou de NF vis-à-vis de molécules chargées comme des colorants textiles.

Cette fonctionnalisation a été réalisée par polymérisation radicalaire photo-amorcée. Elle consiste à déposer un film d'une solution contenant le monomère, le réticulant et l'amorceur puis à irradier de lumière ultraviolette (UV) afin d'amorcer une polymérisation radicalaire. Ce procédé nous a permis d'élaborer des membranes possédant en surface une couche de polymère plus ou moins dense. Les paramètres opératoires sont nombreux, en particulier dans le greffage de fibre creuse qui a lieu en continu. Deux thèses ont été menées au laboratoire sur l'influence de ces paramètres sur les caractéristiques de la couche greffée. Ainsi le choix du domaine d'irradiation (par l'utilisation de film de pyrex ou de quartz) va favoriser la création des radicaux à la surface du matériau polymère et permettre une fixation pérenne des chaînes plutôt que dans la solution (chaînes libres non fixées à la membrane et éliminées durant le rinçage à l'eau de la fibre). La vitesse de défilement de la fibre dans le réacteur UV joue aussi un rôle capital puisqu'elle détermine le temps

d'irradiation et par la même la quantité d'énergie reçue par la fibre ainsi que l'épaisseur du film liquide entraîné¹¹⁶.

La Figure 29 représente l'évolution de la quantité de polymère greffée avec l'énergie reçue par la fibre. Dans notre gamme de conditions expérimentales, la quantité de polymère greffée croît avec l'énergie reçue puis suit une tendance asymptotique, imposée par la concentration initiale de monomère dans la solution de greffage. En parallèle, nous observons une diminution de la perméabilité à l'eau pure de la membrane qui tend même vers une valeur nulle, signe que la couche greffée devient alors une couche dense.

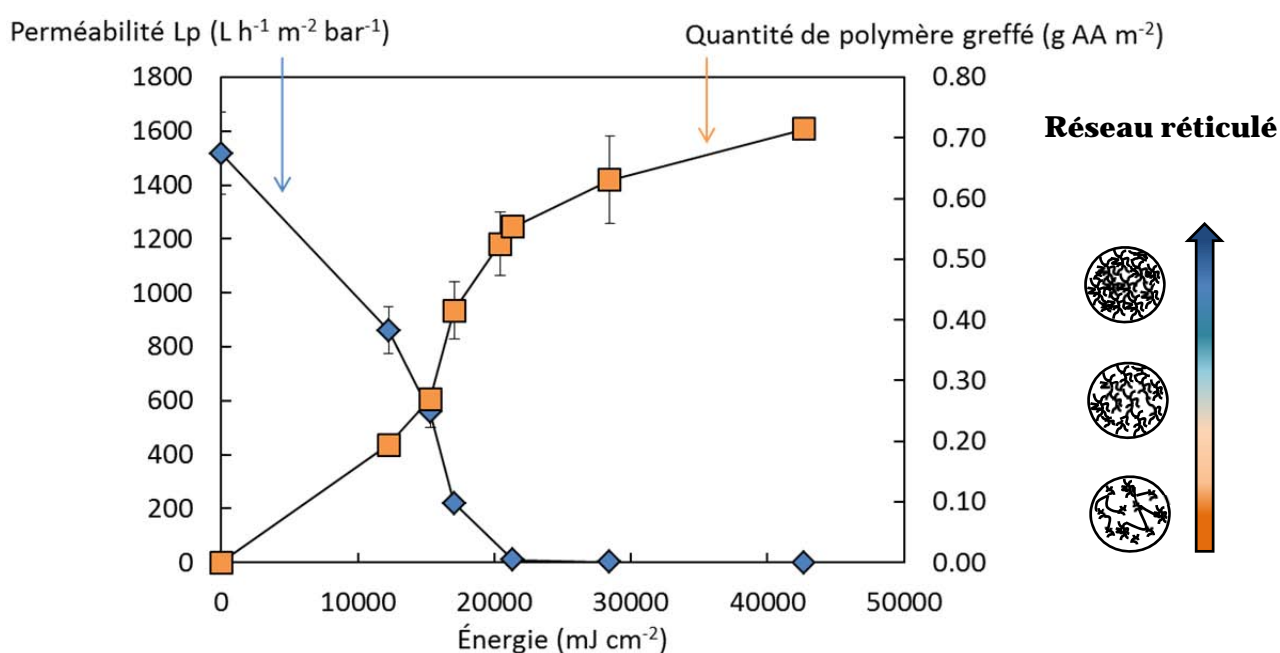


Figure 29 : Evolution de la perméabilité et de la quantité de poly(acide acrylique) greffé en fonction de l'énergie reçue par la membrane (fibre creuse micro PES) (graphe adapté de la thèse de Clélia Emin)

L'épaisseur de la couche greffée, évaluée par microscopie électronique suit la même tendance, en augmentant avec le temps d'irradiation. La connaissance de l'épaisseur et de la masse de la couche greffée permet d'évaluer sa densité. Nous observons que la couche greffée est moins dense que le polymère dense. Le polymère greffé étant réticulé, sa structure est celle d'un gel poreux. Deux zones se distinguent. Dans une première zone, lorsque la surface de la fibre a reçue moins de 1500 mJ.cm⁻², le réseau formé n'est que partiellement réticulé. Au-dessus de cette valeur le point de gel est franchi et nous obtenons un polymère gélifié chimiquement.

Les paramètres du procédé de greffage permettent ici de maîtriser la structure du matériau. Nous verrons que cette structure aura un effet sur la capacité du matériau à accueillir les nanoparticules métalliques.

Divers polymères ont été greffés par cette voie, des polymères anionique poly(acide acrylique) et poly(styrène sulfonate), un polymère cationique (le poly(DMAC)), des polymères zwitterioniques. Une collaboration avec Richard Noble nous a permis de greffer des poly(liquides ioniques). Dans ce cas-là, il a été nécessaire de synthétiser des liquides ioniques polymérisables en ajoutant une fonction vinyle à la structure d'un liquide ionique (Figure 30).

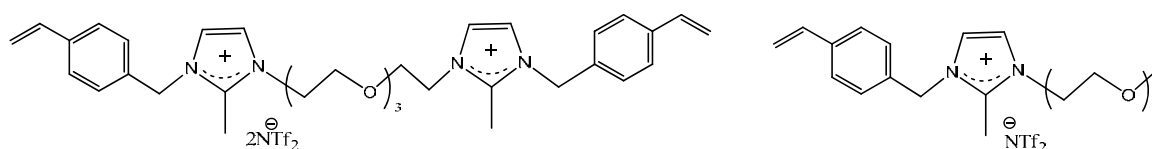


Figure 30 : Monomères de liquide ionique

Nous avons observé que la structure de la couche greffée dépend du monomère utilisé et qu'elle est fonction du rapport entre l'affinité du monomère pour le polymère constituant la membrane et sa réactivité. L'épaisseur greffée est donc fonction de la cinétique d'adsorption de la solution monomère et de la cinétique de polymérisation. Ainsi comme dans le cas de l'acide acrylique, une couche polymère est nettement observable à la surface de la membrane quand la cinétique de polymérisation est prépondérante sur la cinétique d'adsorption (Figure 31). Au contraire, lorsque l'adsorption de la solution monomère est plus rapide que la polymérisation, comme dans le cas du styrène sulfonate ou des LI, on observe plutôt la formation d'un réseau dans la couche externe de la membrane.

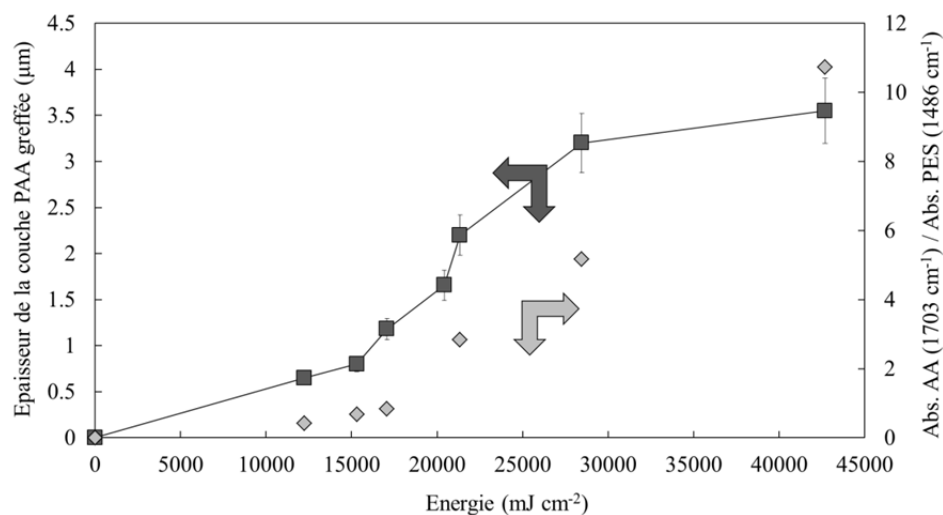


Figure 31 : Épaisseur de polymère greffé PAA sur des fibres creuses MicroPES® et ratio des intensités AA/PES obtenues en ATR-FTIR en fonction de l'énergie reçue par la membrane; filtre quartz, membranes (graphe issu de la thèse de Clélia Emin)

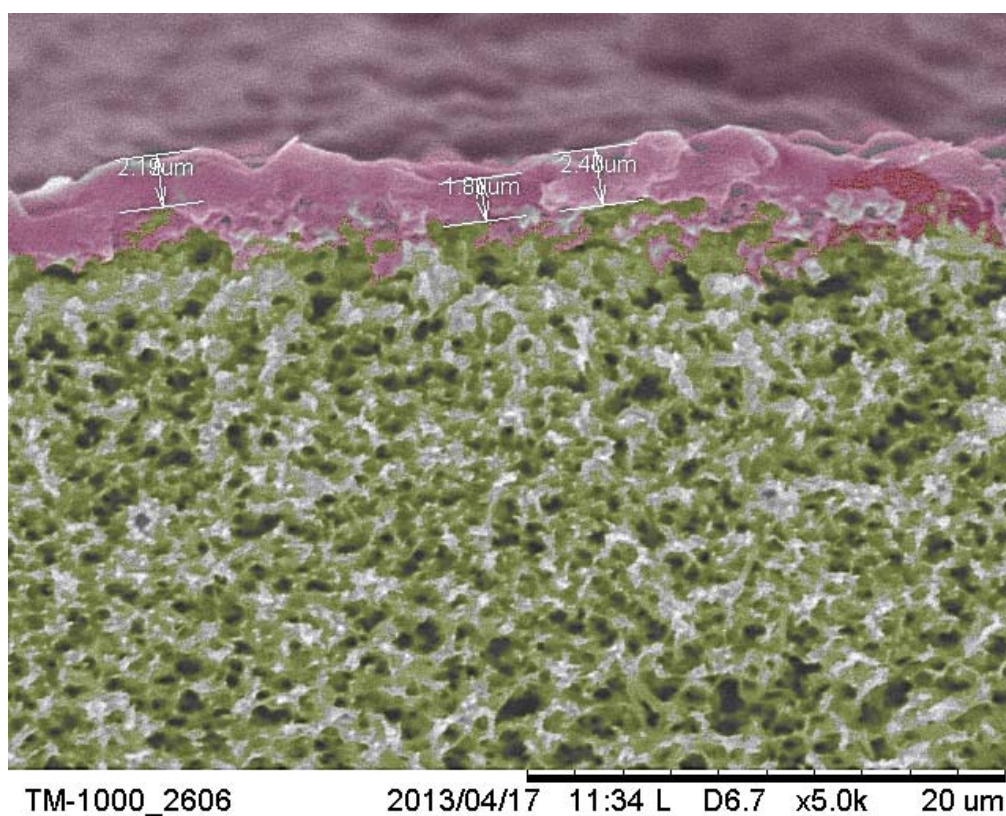


Figure 32 : Visualisation de la couche de polymère greffé (poly(acide acrylique)) à la surface d'une membrane fibre creuse de PES

En même temps que nous développons notre procédé de photogreffage, Merlin Bruening développait une méthode de modification de surface membranaire basée sur le dépôt de multicouches de polyelectrolytes⁷⁹ (Figure 33). Dans le cadre d'un programme d'échange PERMEANT (Partnership for Education and Research in Membrane Nanotechnologies), nous avons mis en commun et comparé nos deux voies d'élaboration. La technique de modification de surface dite multicouches (layer by layer) a été exposée par Gero Decher (qui m'avait fait l'honneur de présider mon jury de thèse en 2002 à Strasbourg) et consiste en trempes successives d'une surface dans des solutions de polyanion et de polycation¹¹⁷. Dans le cas des membranes poreuses, les solutions peuvent aussi être filtrées ce qui permet une fonctionnalisation non seulement en surface mais aussi à l'intérieur des pores de la membrane. La quantité de greffage est ici fonction du nombre de cycle de trempe.

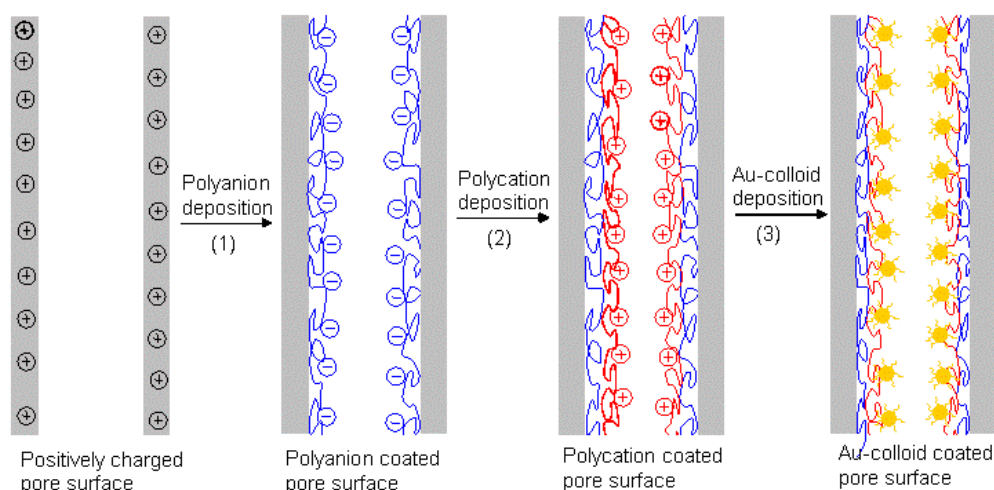


Figure 33 : Dépôt de multicouches de polyelectrolytes et de nanoparticules d'or à la surface d'une membrane ²⁹

Une dernière méthode a consisté à utiliser un polymère comportant nativement des charges dans ses unités monomères. Nous avons pour cela effectué la sulfonation d'un poly(ether sulfone)cardo (Figure 34). Le groupe cardo a ici pour rôle de diminuer la solubilité dans l'eau du polymère après sa modification afin de rendre possible le processus d'inversion de phase utilisé pour la synthèse de membrane polymère¹¹⁸. Ce travail a été réalisé par Berta Domenech, doctorante de Jordi Macanas, dont j'ai supervisé les travaux lors de son séjour dans notre laboratoire.

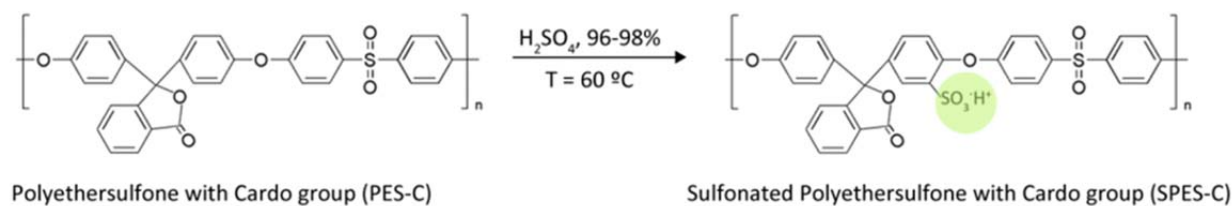


Figure 34 : Sulfonation de polyethersulfone

7.4.2.2 Incorporation de nanoparticules métalliques

La membrane une fois fonctionnalisée par des polyélectrolytes peut accueillir les nanoparticules métalliques ou leurs sels précurseurs. La suspension colloïdale de nanoparticule d'or (stabilisée par du citrate de sodium) se prête particulièrement bien à la méthode *ex situ*. La taille des nanoparticules est fixée avant leur incorporation. Toutefois, il n'est pas toujours possible d'avoir une suspension colloïdale stable de nanoparticules métalliques comme dans le cas du Pd ou du Pt. Une deuxième méthode dite *in situ*, basée sur la technique de synthèse intermatricielle permet d'obtenir des nanoparticules d'un grand nombre de métaux du moment que l'on dispose de leurs sels métalliques (Figure 35)^{33,119,120}.

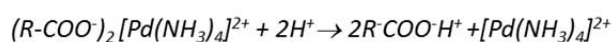
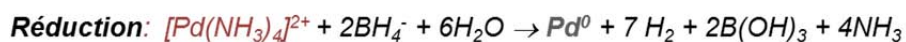
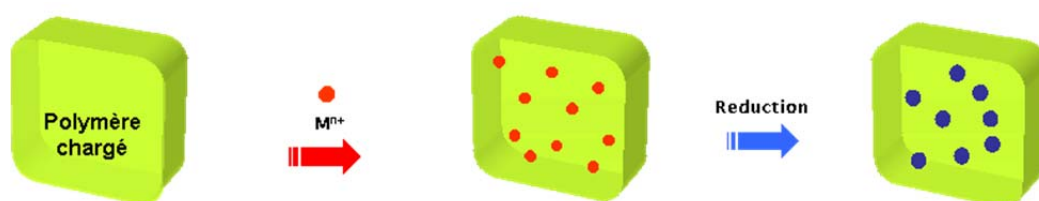


Figure 35 : Synthèse intermatricielle de nanoparticules de Pd

La membrane fonctionnalisée est dans un premier temps immergée dans une solution de sel métallique puis après rinçage elle est mise au contact d'un agent réducteur (NaBH_4 ou H_2). Le métal se réduit à son degré d'oxydation 0 sous la forme de nanoparticules.

Nous avons alors pu obtenir des NPM de faible diamètre (2 à 5 nm), dispersées de manière homogène, sans aggrégation et maintenues dans la membrane lors du procédé de filtration (Figure 36).

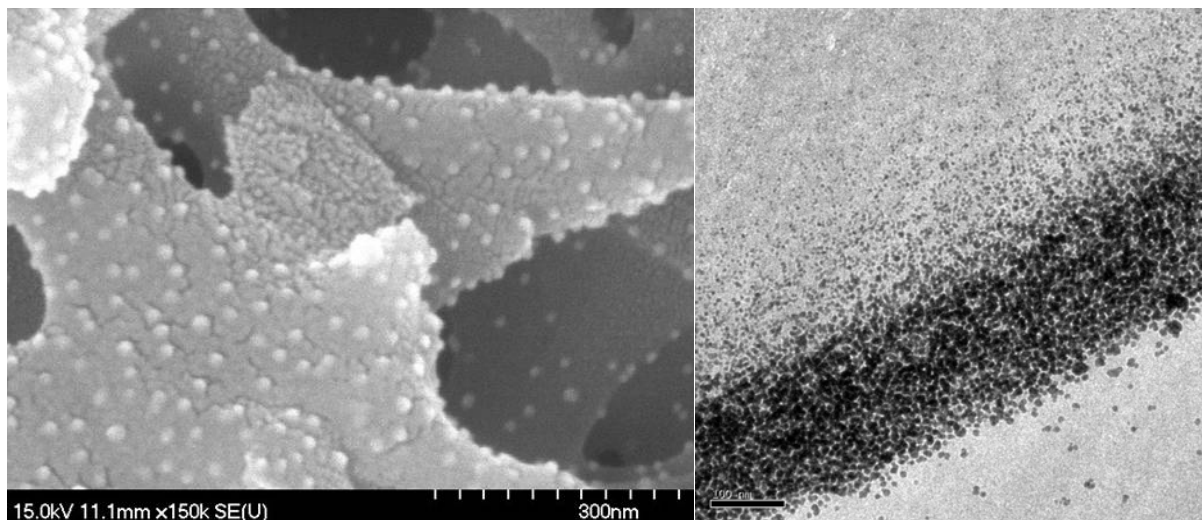


Figure 36 : Image TEM de la couche catalytique greffée d'une membrane fibre creuse de PES

Nous nous attendions à ce que la quantité de palladium incorporée dans la membrane soit fonction de la quantité de polyélectrolytes greffées. Nous avons en fait observé dans le cas de couche de poly(sulfonate de styrène) ou de poly(acide acrylique) que la quantité de palladium est nettement supérieure à celle que l'on obtiendrait pour un échange ionique total. La courbe montrant l'évolution de la quantité de Pd incorporée en fonction de la quantité de polymère greffé nous a suggéré un élément de réponse (Figure 37).

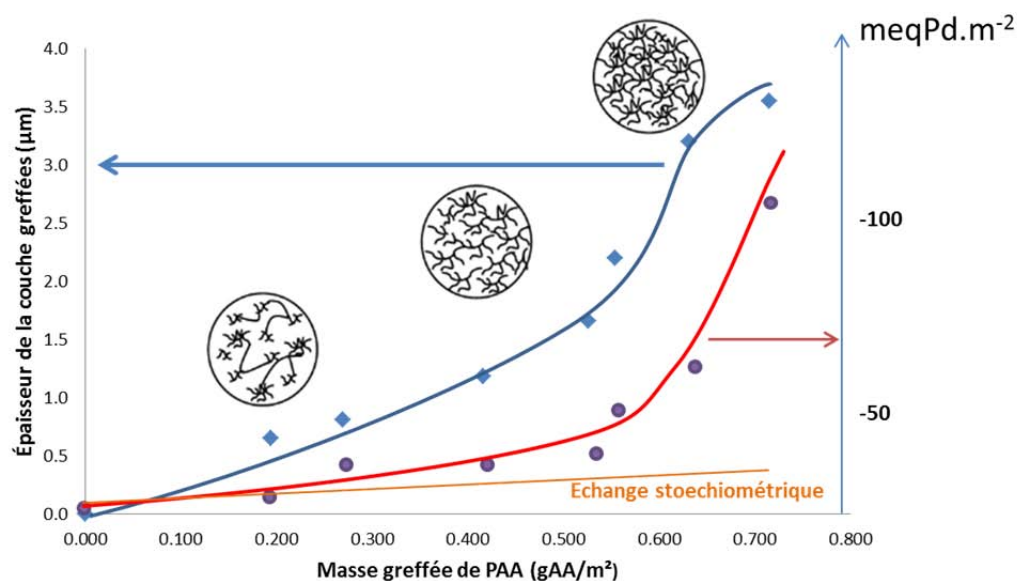
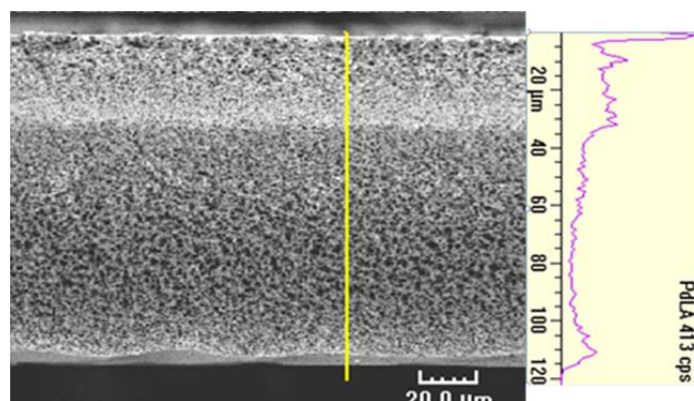


Figure 37 : Evolution de l'épaisseur de la couche greffée et de la quantité de Pd incorporée avec la masse de polymère greffée

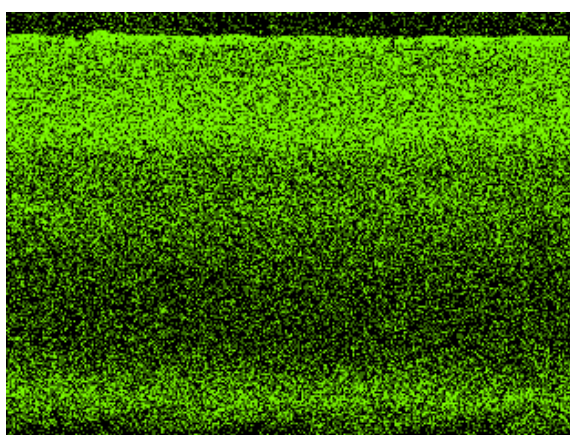
La courbe montrant l'évolution de la quantité de Pd incorporée en fonction de la masse de polymère greffée suit l'allure de la courbe montrant l'évolution de la porosité en fonction de la quantité de polymères greffés. Nous proposons que le volume du réseau soit rempli de solution de sel métallique faisant office de réservoir. La quantité de métal disponible lors de la réduction est donc alors supérieure au nombre de fonctions ioniques greffées.

A l'inverse lorsque le polymère greffé est un poly(liquide ionique), la quantité de métal incorporée est nettement inférieure à celle prédite par un échange ionique total. Plusieurs effets peuvent rendre compte de ces observations. Le poly(liquide ionique) utilisé dans notre étude est hydrophobe, rendant plus difficile l'accès aux sites chargés pour les solutions de sels et de réducteur. Le contre-ion est une molécule volumineuse NTf₂⁻ de moindre mobilité par rapport à un ion Na⁺ défavorisant la cinétique d'échange ionique.

L'analyse de la localisation du Pd dans la couche greffée de poly(liquide ionique) indique que le Pd est surtout localisé à la surface, la quantité détectée diminuant lorsque l'on progresse vers l'intérieur de la couche (Figure 38). Cette observation semble confirmer l'effet de l'hydrophobie de la couche du poly(liquide ionique) minimisant la pénétration des solutions en profondeur.



(a)



(b)

Figure 38 : Distribution du palladium dans l'épaisseur de la membrane PES greffée en poly(liquide ionique) (a) et cartographie du Pd à partir d'analyse SEM-EDX (b)

L'analyse par microscopie électronique de la membrane composite Pd/liquide ionique indique que les nanoparticules sont localisées dans le liquide ionique greffé de façon concentrée sans être agrégées (Figure 39).

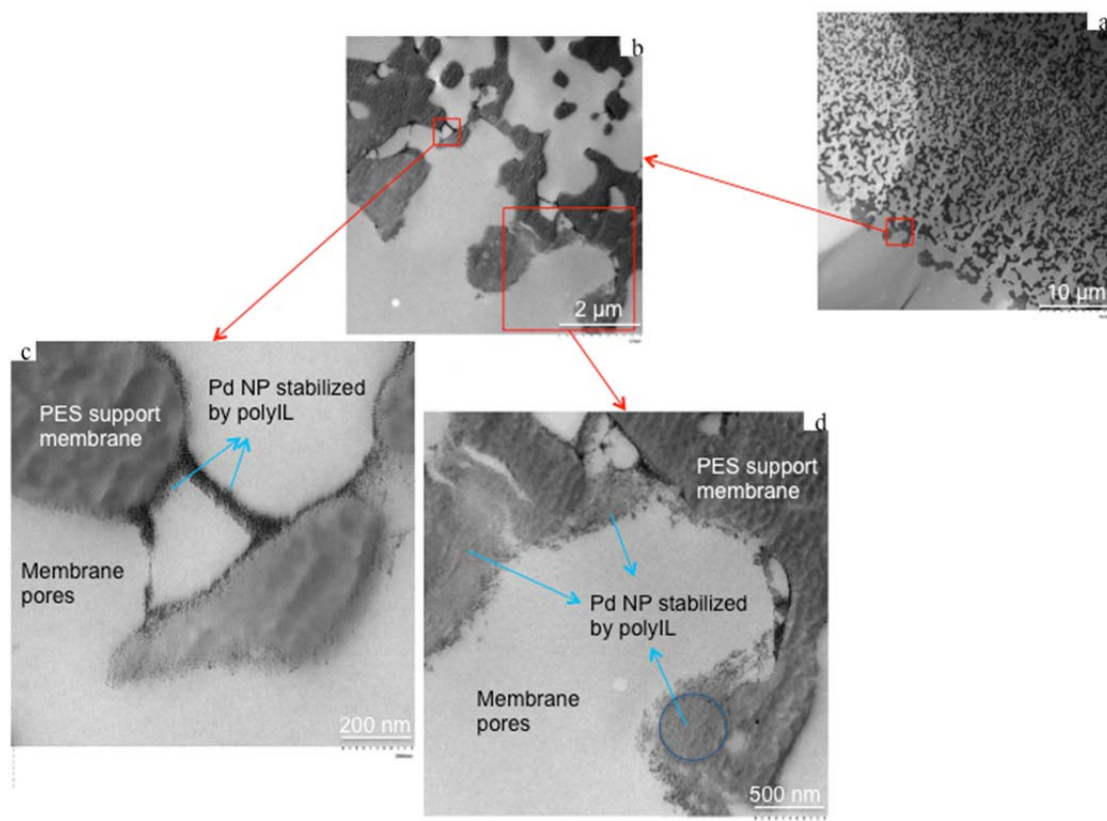


Figure 39 : Images TEM de la section de membrane composite Pd/liquide ionique avec des vues rapprochées de la surface (issu de la thèse de Ying ying Gu)

Une fois tout le métal disponible réduit à l'état de nanoparticules, la charge est régénérée et devient disponible pour un nouveau cycle de synthèse. Cette propriété permet d'envisager la régénération de l'activité catalytique de la membrane si le métal venait à disparaître ou être désactivé. Nous avons effectué cette régénération. Il apparaît que le métal se réduit à la surface des nanoparticules existantes sans en créer de nouvelles, suggérant un mécanisme de nucléation secondaire. Une régénération de la membrane par cette méthode entraîne ainsi une augmentation de la taille des nanoparticules ce qui doit se traduire par une diminution de l'activité catalytique (Figure 40).

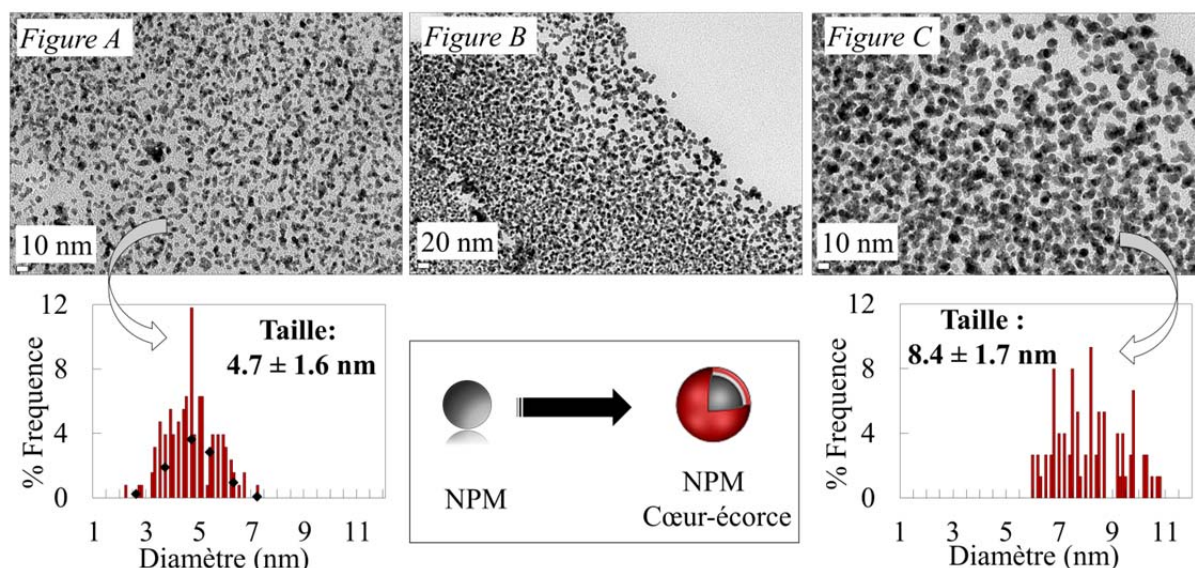


Figure 40 : Images MET montrant l'évolution de la taille de nanoparticules de Pd après une étape de régénération. (Issu de la thèse de Clélia Emin)

Nous envisageons d'utiliser cette méthode pour générer dans de futurs travaux des nanoparticules cœur-écorce.

7.4.2.3 Effet de la nature du polyélectrolyte sur le taux d'incorporation de NP

Pour tous les types de membranes synthétisées, nous avons observé que les nanoparticules se situaient dans la couche greffée et étaient pratiquement absentes en dehors de cette zone. Le diamètre des nanoparticules étaient compris entre 2 et 5 nm dans les polyélectrolytes greffés sous forme de gel et entre 6 et 13 nm dans le cas de la membrane en polymère sulfoné. La différence entre les diamètres des nanoparticules peut s'expliquer par la différence des structures des matériaux. Dans le cas de la couche greffée, l'environnement de la nanoparticule est un réseau réticulé où les nanoparticules sont confinées. Ce confinement doit influencer et contrôler la croissance de la nanoparticule. Ce confinement n'existe pas dans le cas du polymère sulfoné ce qui explique le diamètre plus important des nanoparticules obtenues avec ce matériau.

La teneur maximale en Pd a été obtenue pour le réseau de polyélectrolyte poly(acide acrylique). Ce réseau, situé à l'extérieur de la membrane et gonflé par le solvant (l'eau) durant la synthèse des nanoparticules est plus favorable à la diffusion des sels de Pd et de l'agent réducteur que les réseaux de poly(sulfonate de styrène) et poly(liquide ionique) qui sont d'avantage confinés dans la membrane.

Dans le polymère sulfoné, une part importante des fonctions ioniques sont localisées à l'intérieur du matériau et non pas à la surface des pores, ce qui diminue la quantité de site chargé accessible à l'échange ionique. Le taux d'incorporation est alors nettement inférieur à celui obtenu avec les réseaux de polyélectrolytes.

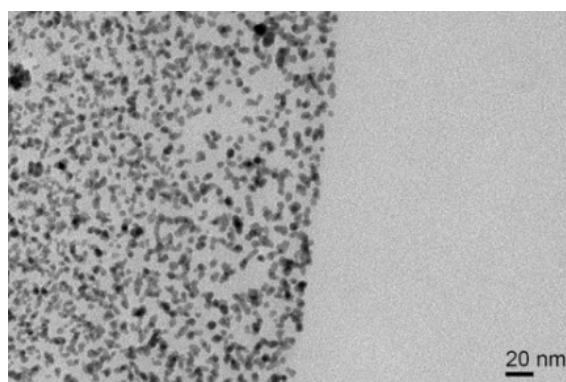
De même, les ions échangés ne bénéficient pas de l'effet de confinement et de réservoir observé avec les réseaux de polyélectrolytes. Les nanoparticules sont ainsi plus volumineuses et moins nombreuses (Figure 41).

Cette tendance reste la même lorsque l'on s'intéresse à l'efficacité du chargement que l'on peut exprimer comme le ratio entre la concentration en Pd^{2+} en meq sur la concentration en charge négative du polyélectrolyte exprimée en meq (Tableau 6).

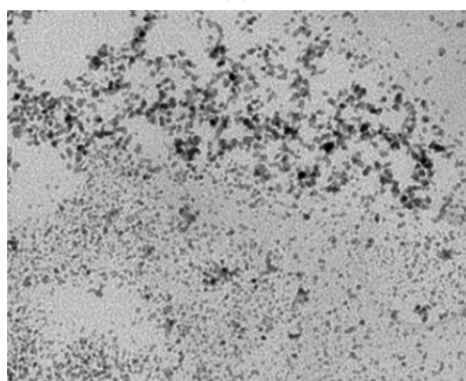
Tableau 6: Quantité de Pd incorporées dans des couches greffées en fonction de la nature du polyélectrolyte

| Nature du polyélectrolyte | Etat de la couche greffée ^b | meq charge du polymère /m ² | meq of Pd^{2+} /m ² | meq Pd^{2+} /meq charge du polymère | Diametre moyen NP (nm) +- 1 nm |
|---------------------------|--|--|---|--|--------------------------------|
| PAA | Partiellement réticulé | 5.8 | 12.1 | 2.1 | 5 |
| PAA | Gel | 10.0 | 80.0 | 8.0 | 5 |
| PSS | IPN | 0.5 | 1.56 | 2.9 | 5 |
| PIL | IPN | 20.8 | 12 | 0.6 | 2 |
| PES-C sulfoné | Modifié dans la masse | 2.0 | 0.4 | 0.2 | 13 |

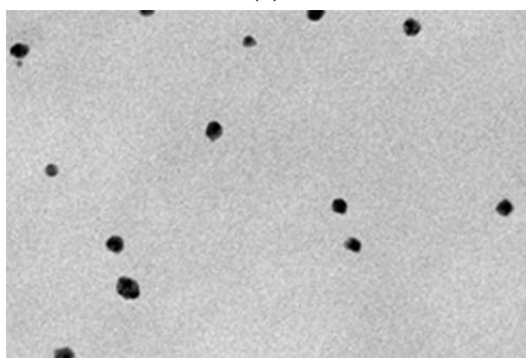
^a PAA = Poly(acide acrylique); PSS = sodium Poly(Styrene Sulfonate); PIL = Poly(Liquide Ionique) ^b observations TEM



(a)



(b)



(c)

Figure 41 : Image TEM de nanoparticules de Pd dans des membranes a) PAA; b) PIL; c) PES-C sulfonée. (Échelle identique pour chacune des images)

7.4.2.4 Mises en œuvre de réactions catalytiques

Les performances catalytiques des membranes ont été évaluées sur la réaction modèle de réduction du p-nitrophénol en p-aminophénol par du borohydrure de sodium (Figure 42). Ce composé est un modèle des composés nitro-aromatiques largement utilisés dans l'industrie chimique et sous-produits dans la pharmacie, l'agrochimie, la chimie des colorants¹²¹. La solution de p-nitrophénol ayant un pic d'absorption à 317 nm, la réaction est aisément suivie par spectrométrie UV. Ce pic d'absorption est déplacé à 400 nm en raison de la formation de l'ion p-nitrophénolate en milieu basique¹²².

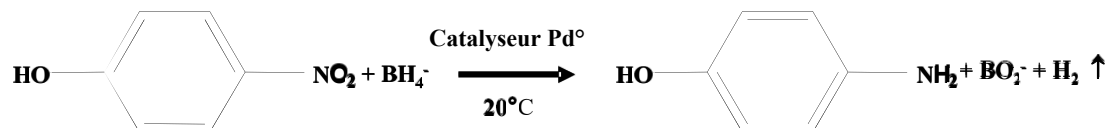


Figure 42 : Réaction catalytique du p-nitrophénol

La réduction du p-nitrophénol en p-aminophénol a été effectuée en présence de borohydrure de sodium en filtration frontale dans une cellule Amicon ou dans des modules fabriqués au sein du laboratoire dans le cas de membranes fibres creuses. Les expériences ont été menées avec un excès de NaBH₄. Dans la plupart des travaux de la littérature, cet excès est de l'ordre de 100 fois supérieur aux proportions stœchiométriques. Dans ces conditions, la réaction est totale. Afin de pouvoir suivre plus finement l'influence des paramètres du procédé sur le taux de conversion, nous avons opté pour un excès compris entre 20 et 50 fois qui permet d'obtenir un dégagement suffisant de dihydrogène sans conduire à une réduction spontanée du p-nitrophénol. Les résultats montrent la possibilité d'obtenir une conversion supérieure à 95 % à l'aide de membrane en polysulfone/poly(sulfonate de styrène) (Figure 43).

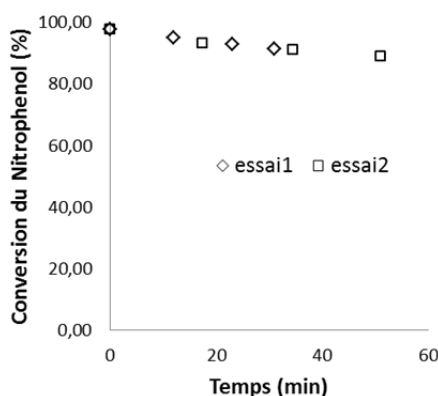


Figure 43 : Conversion du p-nitrophénol [0,5 mM] sur des membranes planes en polysulfone chargée en Palladium par synthèse inter-matricielle

Les résultats obtenus sur la réaction du nitrophénol nous ont fait envisager l'utilisation des membranes catalytiques pour la synthèse de molécules plus complexes. En collaboration avec l'équipe de Monserrat Gomez du Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA), nous avons comparé l'efficacité de notre système avec un procédé discontinu sur la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura (Figure 44). Les résultats ont pu être comparés à ceux obtenus dans un réacteur discontinu chargé avec une solution colloïdale de nanoparticules de Pd (stabilisée avec de la polyvinylpyrrolidone) et le liquide ionique comme solvant.

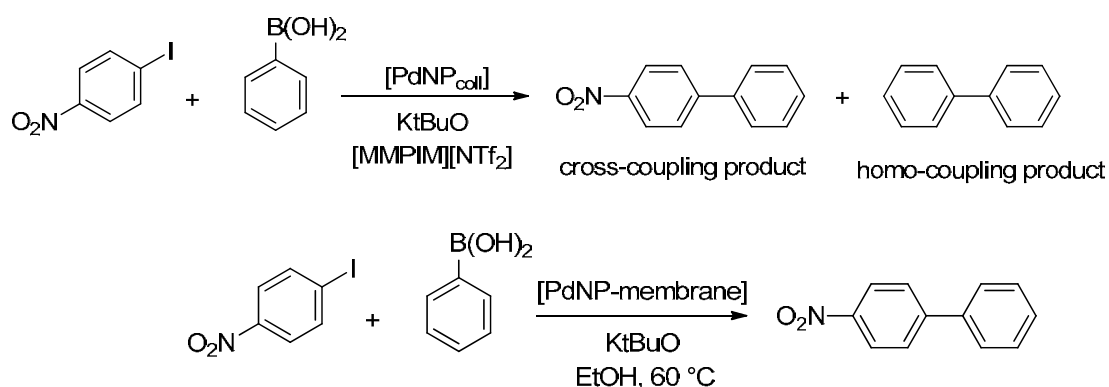


Figure 44 : Réaction de couplage Suzuki-Miyaura catalysée par une suspension colloïdale de Pd et par une membrane catalytique³⁷

Comme dans le cas de la réduction du nitrophenol, nous avons observé qu'il était possible d'obtenir une conversion totale malgré un temps de séjour dans la couche catalytique limité à quelques secondes. Nous observons aussi que le procédé se montre sélectif puisque seul le composé d'intérêt est obtenu contrairement aux conditions discontinues dans lesquelles on n'observe la présence d'un sous-produit issu du couplage croisé de l'acide phényl boronique (Tableau 7 et Tableau 8). Cette sélectivité doit trouver son origine dans le faible temps de séjour dans la couche réactive qui favorise la réaction la plus rapide, sevrant en réactif la réaction la plus lente. Cet aspect du procédé est particulièrement intéressant lorsque le sous-produit est issu d'une ou plusieurs réactions mettant en jeu le produit formé avec les réactifs restants. En mode convection, le produit formé est rapidement éliminé de la zone réactive et ne peut donc plus évoluer une fois sortie de la couche catalytique alors qu'en mode discontinu, le produit formé peut revenir réagir avec le catalyseur. Merlin Bruening a par exemple observé la formation de sous-produits du nitrophenol dans la couche interne de la membrane, qu'il a appelé « polymère » lorsqu'il a utilisé pour ses réactions des membranes modifiées sur toutes leur surfaces poreuses par la technique de layer by layer et des temps de séjour long. Le nitrophénol réduit dans la zone

externe a pu réagir de nouveau au contact des nanoparticules présentes dans la zone interne de la membrane.

Tableau 7 : Réaction de couplage Suzuki-Miyaura à différente température catalysé par du Pd colloïdal

| T (°C) | Temps de réaction (h) | Conversion (%) ^b | Selectivité par rapport Au produit decouplage (%) ^b |
|-----------|-----------------------------|--------------------------------|--|
| 60 | 4 | 96 | 93 |
| 80 | 5.3 | 100 | 87 |
| 120 | 1 | 100 | 92 |

^a conditions de réaction: ratio molaire: 1-iodo-4-nitrobenzene/phenyl boronic acid/KtBuO/Pd =1/1.2/2.5/0.01; in IL [MMPIM][NTf₂] (1 mL); ^b Déterminé par GC et ¹H NMR.

Tableau 8 : Réaction de couplage Suzuki-Miyaura à différentes conditions catalysé par une membrane catalytique chargée en NP de Pd.^a

| [C] (mol/L) ^b | Débit (mL/min) | Volume de filtration (mL) | Pd/substrat ratio molaire | τ (s) | Conversion (%) ^c | Sélectivité (%) ^c |
|--------------------------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 0.016 | 1.38 | 62 | 1/134 | 5.8 | 83.4 | 100 |
| | 0.88 | | | 9.1 | 100 | 100 |
| 0.032 | 0.88 | 31 | | 9.1 | 100 | 100 |

^a conditions réactionnelles: ratio molaire 1-iodo-4-nitrobenzene/phenyl boronic acid/KtBuO/Pd =1/1.2/2.5/0.007

^b Concentration de 1-iodo-4-nitrobenzene

^c Détermination par GC et ¹H NMR

7.4.2.5 Cinétique du procédé.

Comparées aux résultats obtenus en procédé discontinu, les cinétiques des membranes catalytiques semblent nettement supérieures puisque une conversion totale peut être atteinte en quelques secondes alors qu'il faut souvent plusieurs dizaines de minutes en procédé discontinu. Toutefois il faut être prudent lorsque l'on compare ces deux modes de fonctionnement. L'obtention de constantes cinétiques permet de mieux appréhender et comparer l'efficacité des deux procédés.

La réaction de réduction du nitrophénol est assimilée par de nombreux auteurs à une réaction de pseudo premier ordre lorsqu'on se place en large excès de NaBH_4 .

L'intégration d'une cinétique de premier ordre conduit à la relation :

$$C_{RNO_2} = C_{RNO_2}^0 \exp(-k_{app} t)$$

Avec :

- k_{app} la constante apparente de réaction (s^{-1})
- C_{RNO_2} la concentration en 4-NP (mol L^{-1})
- t le temps de réaction (s)
- $C_{RNO_2}^0$ la concentration en 4-NP au temps initial t_0 (mol L^{-1})

Il est important de noter ici qu'il s'agit d'une constante de vitesse apparente k_{app} . Cette constante doit être rapportée à la masse de catalyseur utilisée m_{cat} .

$$K = \frac{k_{app}}{m_{cat}}$$

Pour obtenir cette constante de manière idéale, il faudrait réaliser l'expérience en discontinu dans un réacteur parfaitement agité avec des nanoparticules parfaitement dispersées dans le milieu. Les nanoparticules de palladium ne peuvent rester stables en solution, d'autant plus que la solution à une force ionique importante en raison de l'excès de NaBH_4 nécessaire à la synthèse de celles-ci. Nous avons donc réalisé nos expériences en discontinu en découpant une membrane (de même surface que celle qui sera utilisée en continu) chargée en nanoparticules en morceaux de petites tailles et en agitant le milieu. Cette façon de faire, largement utilisée dans la littérature pour caractériser un échantillon catalytique n'est toutefois pas parfaite car l'accès des nanoparticules les plus éloignées de la surface doit être limité par la diffusion du réactif à l'intérieur du matériau. La valeur obtenue, exposée dans le Tableau 9 sera plus que jamais une valeur apparente fournissant un ordre de grandeur de cette constante.

Tableau 9 : Constantes de vitesse de réaction k_{app} et K obtenues pour différentes fibres creuses greffées par de l'AA; $[4-NP] = 0.72 \text{ mmol L}^{-1}$, $[NaBH_4] = 14.40 \text{ mmol L}^{-1}$, $S_{fibre} = 8.6 \text{ cm}^2$, $V_{sol} = 40 \text{ ml}$

| Membrane | Quantité de polymère greffé (g AA m ⁻²) | Epaisseur de polymère greffé (μm) | k_{app} (s ⁻¹) | K (s ⁻¹ g ⁻¹) |
|-------------|---|-----------------------------------|---------------------------------|---|
| PES-PAA/ Pd | 0.19 ± 0.01 | 0.7 ± 0.1 | 6.7 10 ⁻⁴ | 2.4 |
| PES-PAA/ Pd | 0.42 ± 0.05 | 1.2 ± 0.1 | 7.8 10 ⁻⁴ | 1.5 |

Dans un réacteur discontinu parfaitement agité, le nombre de Stoke, permet de connaître le comportement d'un objet par rapport au solvant, ici notre nanoparticule.

$$Stk = \frac{\rho d^2 N}{18\mu}$$

avec

ρ masse volumique

d diamètre

N vitesse d'agitation

μ viscosité du solvant

Lorsque $Stk \ll 1$, la nanoparticule suit le solvant sans différence importante entre sa vitesse et celle d'une molécule de solvant proche. Dans nos conditions expérimentales, avec $Stk = 5.10^{-12}$, les nanoparticules suivent le solvant sans différence de vitesse avec celui-ci. La convection est donc négligeable, le transfert de masse s'effectuera par diffusion. La réaction se fera selon un processus diffusion/réaction.

En procédé continu, on peut considérer que notre zone réactive effective se limite à la couche de polymère greffée. En se basant sur les travaux de Nagy, Yingying Gu, doctorante que nous avons recrutée pour mener à bien une part du projet FOAM², a modélisé la cinétique de la réaction dans le réacteur membranaire catalytique¹²³ en fonction du flux de réactif. Le modèle considère les transferts de masse par la diffusion et la convection dans la couche limite à la surface et à l'intérieur de la couche greffée contenant le catalyseur. La diffusion étant dans nos conditions un phénomène lent comparé à la convection, le nombre de Péclet (Pe) est

utilisé pour connaître le mécanisme dominant à la surface et à l'intérieur de la membrane.

$$Pe=(v.\delta)/D$$

avec

v la vitesse du fluide

δ l'épaisseur de la couche greffée

D la constante de diffusion du soluté.

Nagy propose de négliger le flux de diffusion par rapport au flux de convection lorsque Pe est supérieur à 3 c'est-à-dire dans nos conditions expérimentales un flux supérieur à 24 L.h⁻¹.m⁻². La diffusion est donc négligeable pour les flux élevés et son effet est limité pour les flux faibles¹²³. Ainsi, à l'opposé de ce que l'on observe en réacteur discontinu, le transfert de masse par convection est le phénomène dominant dans notre réacteur membranaire catalytique, ce qui traduit le fait que notre catalyseur est immobilisé alors qu'il suit le mouvement de la solution en réacteur discontinu parfaitement agité.

On peut ainsi considérer que les conditions rencontrées lors de la mise en œuvre d'un réacteur membranaire catalytique sont similaires à celle d'un réacteur piston, le front des réactifs se déplaçant parallèlement à la surface de la membrane à débit constant.

Si l'on considère que le catalyseur est réparti de manière uniforme dans la couche greffée, la cinétique d'une réaction de pseudo premier ordre devient :

$$C_{RNO_2} = C_{RNO_2}^0 \exp(-k_{app}\tau)$$

Le temps de séjour τ (s) correspond dans notre système au ratio du volume du réacteur, calculé sur la base de l'épaisseur de la couche de polymère greffé sur le débit de perméat. Cette définition ne prend pas en compte le volume occupé par les chaînes polymères fonction de la porosité de la couche greffée.

L'ajustement de ce modèle à nos données expérimentales donne une valeur de k_{app} de 36 s⁻¹ (Figure 45)

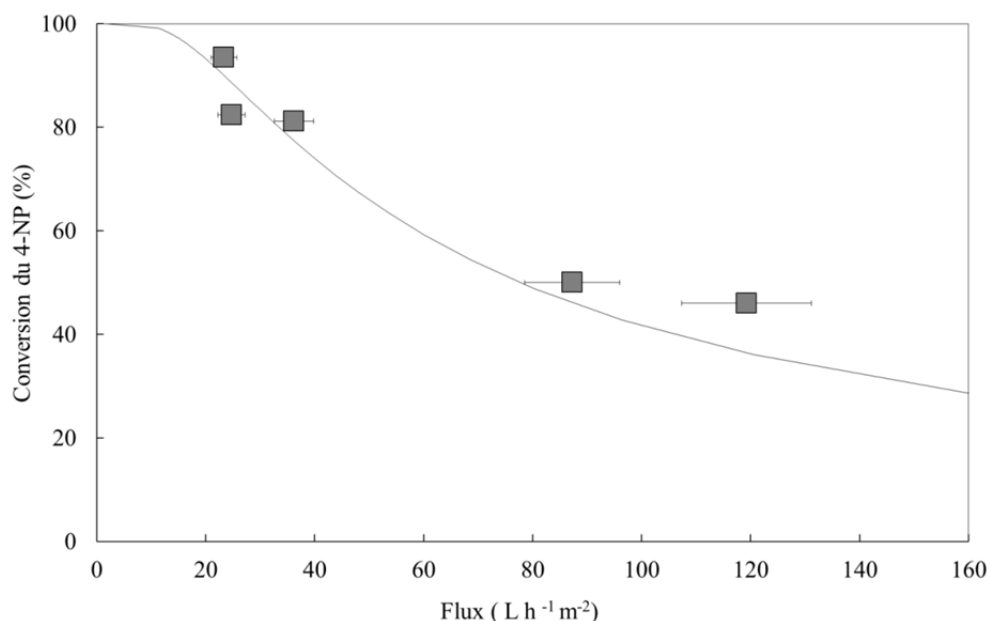


Figure 45 : Evolution de la conversion en contacteur membranaire traversé sur une membrane greffée par de l'acide acrylique ; PES-PAA / Pd, [4-NP] = 0.72 mmol L⁻¹ ; [NaBH₄] = 14.40 mmol L⁻¹; S_{fibre} = 8.6 cm²

La constante de vitesse apparente k_{app} en mode continu est donc 50000 fois plus élevée que celle obtenue en mode discontinu. Comment peut-on expliquer cette différence de plus de 3 ordres de grandeur entre les deux constantes ?

Dans la couche catalytique, les nanoparticules sont confinées dans un volume très restreint, celui de la couche greffée. En mode discontinu, les nanoparticules sont dispersées dans tout le volume réactionnel. Il en découle que la concentration volumique en nanoparticules dans la couche greffée est de l'ordre de 50000 fois plus élevée. Nous retrouvons ici le même rapport que celui observé entre les constantes de vitesse. A cette concentration, les nanoparticules ne sont espacées entre elles dans la matrice polymère que d'une distance de l'ordre de 10 nm.

Nous avons comparé le réacteur discontinu parfaitement agité et le réacteur membranaire catalytique en termes de capacité de production en s'intéressant alors au flux molaires de produit ou au temps nécessaire pour convertir une même quantité de produit.

Dans sa thèse, Yingying Gu a modélisé finement le comportement d'un réacteur catalytique et confronté le modèle aux données expérimentales obtenues avec la réaction de couplage de Suzuki. Elle a démontré que les réacteurs membranaires catalytiques permettaient d'obtenir des productivités supérieures à un procédé discontinu (20 tonne·m⁻³·an⁻¹) pour un volume occupé par le réacteur bien plus faible avec l'avantage d'un meilleur contrôle du procédé comme le permettent les

réacteurs continus (Figure 46). La consommation en Pd est elle aussi mieux maîtrisée en raison de sa stabilité dans le réacteur et l'absence d'étape de récupération.

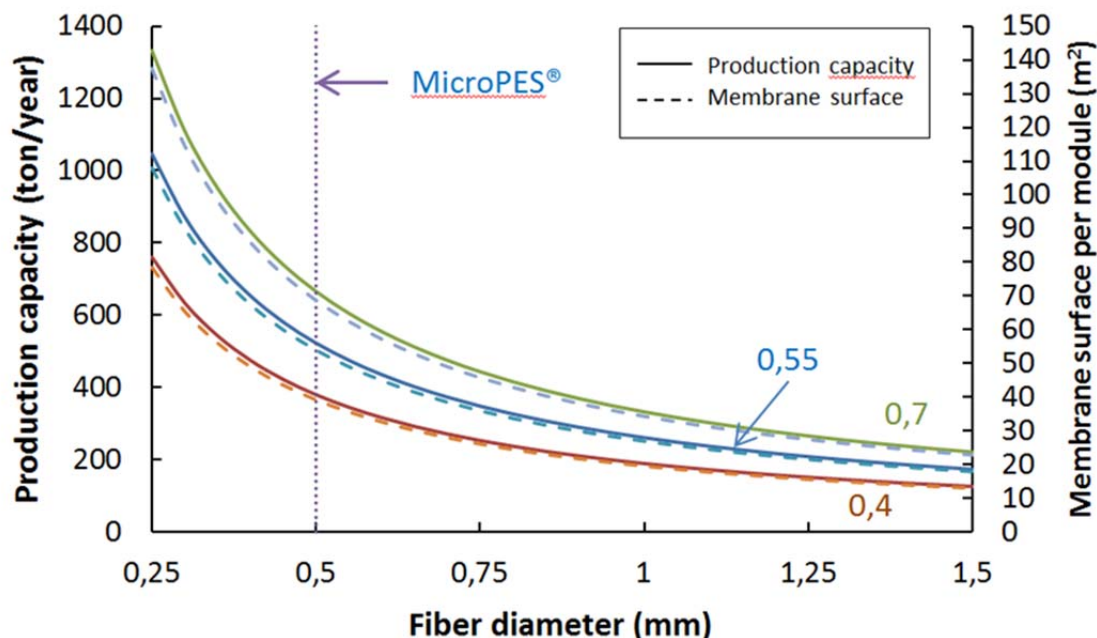


Figure 46 : Capacité de production de modules de fibres creuses catalytiques en fonction du diamètre et de la compacité (0.4 ; 0.55 ; 0.7) des fibres

7.4.2.6 Oxydation de l'acide formique par contacteur membranaire catalytique

Le réacteur membranaire catalytique peut être utilisé en mode contacteur. La membrane assure alors le rôle d'interface physique. Ce mode de fonctionnement est particulièrement adapté au contacteur gaz/liquide. La réaction a lieu dans la membrane, là où se situe le catalyseur. Le point clé pour une efficacité maximale est le contrôle de la position de l'interface gaz/liquide qui doit se situer de manière stable à l'endroit où se trouve le catalyseur. Nous avons développé avec Merlin Bruening un contacteur pour l'oxydation de l'acide formique par l'air en utilisant une membrane fibre creuse de polysulfone de faible diamètre pour diminuer la distance de diffusion entre le centre de la fibre et sa surface externe (Figure 47).¹²⁴

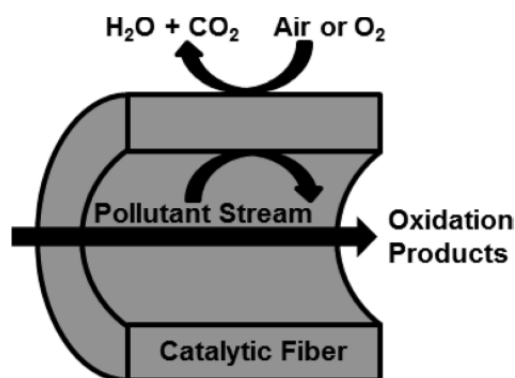


Figure 47 : Contacteur membranaire catalytique gaz/liquide

La fibre a été fonctionnalisée en utilisant la méthode layer by layer puis chargée à l'aide d'une solution colloïdale de nanoparticules de platine. Après une passe unique dans une fibre unique, nous avons obtenu une conversion de 50 % d'acide formique oxydée (15 cm de fibre, temps de résidence 40s, [acide formique] =50mM).

Le taux de conversion a été porté à 90% en augmentant le nombre de fibres pour un même débit de solution traitée suggérant qu'un changement d'échelle en augmentant le nombre de fibres permettrait une conversion importante en une seule passe et à flux plus élevé. Nous expliquons cet important taux de conversion comparé à ceux observés avec des membranes catalytiques à base de céramique de diamètre plus élevés par la diminution de la distance de diffusion des réactifs vers le catalyseur.

La modélisation du procédé peut permettre de mieux appréhender les phénomènes mise en jeu, d'identifier les facteurs limitants et les paramètres à modifier pour améliorer son efficacité. Dans cette optique, nous avons modélisé le profil de concentration de l'acide formique dans une fibre creuse catalytique en fonction de la distance de l'entrée et de la distance du centre de la fibre.

Dans la Figure 48 , la réaction est considérée totale et instantanée à la paroi de la fibre, la réaction n'est alors limitée que par la diffusion. Le modèle prévoit une conversion de 96%, supérieure à la conversion mesurée expérimentalement. Un modèle prenant en compte une constante de réaction et la diffusion des réactifs dans l'épaisseur de la membrane fournit une valeur de conversion plus proche de celle obtenue par l'expérience (Figure 49). La réaction a lieu essentiellement à la paroi interne de la membrane. Nous en concluons que l'activité du catalyseur devrait être augmentée en maîtrisant le dépôt de Pt pour que celui-ci se concentre au maximum à la surface interne de la fibre et en évitant le mouillage des pores.

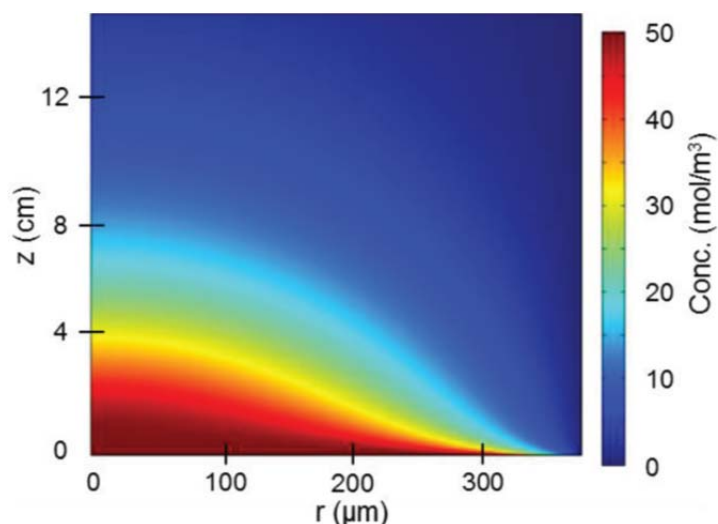


Figure 48 : Limitation par la diffusion : Concentration en acide formique dans une fibre unique en fonction de la distance de l'entrée (z, axe Y) et du centre de la fibre (r, axe X). Le rayon interne de la fibre est de $375\mu\text{m}$ et la réaction est considérée totale et instantanée à la paroi de la fibre ($r=375\mu\text{m}$). Le modèle prévoit une conversion de 96% pour [acide formique]=50mM en sortie de fibre (débit 0.1mL/min)

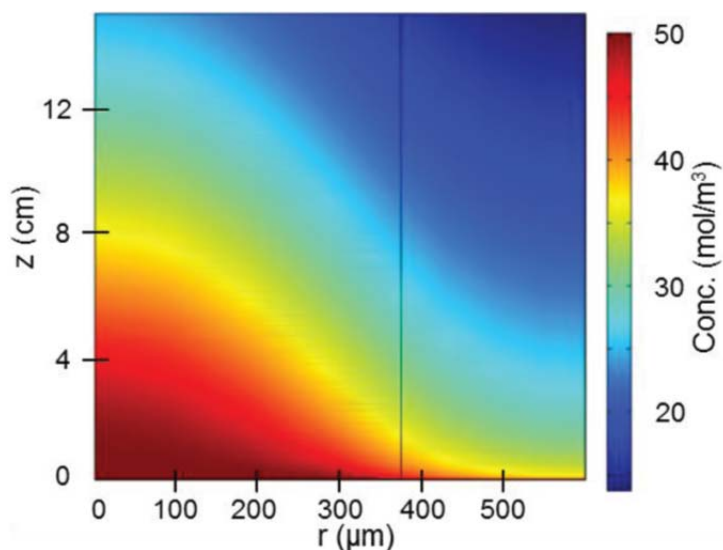


Figure 49 : Concentration en acide formique dans une fibre unique en fonction de la distance de l'entrée (z, axe Y) et du centre de la fibre (r, axe X). Le rayon interne de la fibre est de $r=375\mu\text{m}$. La constante de vitesse de la réaction est 0.01s^{-1} à la paroi de la fibre. L'acide formique peut diffuser à travers la membrane. Le modèle prévoit une conversion de 52% pour [acide formique]=50mM en sortie de fibre (débit 0.1mL/min)

7.5 Bilans et perspectives sur les réacteurs membranaires catalytiques

7.5.1 Bilan de mes recherches sur les réacteurs membranaires catalytiques

A partir des connaissances de l'équipe « fibre creuse » sur la modification de surface membranaire polymère qui avait été développée initialement pour changer les propriétés de surfaces des membranes de filtration, j'ai développé une nouvelle thématique concernant les réacteurs membranaires catalytiques. En partant dans un premier temps du point de vue du matériau (post-doctorat de Jordi Macanas (2007-2009), collaboration avec Merlin Bruening dans le cadre du programme PERMEANT) nous avons démontré la possibilité d'obtenir de manière reproductible et à large échelle (grâce au pilote de photo-greffage en continu de membranes polymères fibre creuses) des fibres creuses polymères possédant à leur surface une couche stable et concentrée de nanoparticules métalliques catalytiquement réactives. Ces membranes ont montré une exceptionnelle activité catalytique sur la réaction modèle de réduction du p- nitrophénol puisque une conversion totale du réactif passant à travers la membrane pouvait être obtenue malgré des temps de séjour très courts dans la couche catalytique (2 à 10 secondes). Dans ces conditions, il est alors possible d'effectuer en une étape unique la réaction et la séparation.

Nous avons ensuite abordé la problématique sous son angle procédé lors de la thèse de Clélia Emin (2010-2013) en particulier en étudiant les paramètres influençant la cinétique apparente des réactions catalytiques lors de la filtration, modélisant la couche réactive poreuse comme un réacteur piston.

Nous avons ensuite élargi le périmètre de notre recherche mettant en place d'une collaboration fructueuse avec l'équipe de Montserrat Gomez du Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée ainsi qu'avec l'équipe du professeur Richard Noble de l'université de Boulder (Colorado) dans le cadre du projet FOAM2 (lauréat de l'appel d'offre thématique de l'université Paul Sabatier). Yingyin Gu (2012-2015) a ainsi effectué sa thèse dans cet environnement multidisciplinaire en explorant de nouvelles réactions plus ambitieuses (couplage de Suzuki, réaction de Heck en collaboration avec le LHFA) ainsi que de nouveaux matériaux à base de liquides ioniques polymérisables.

En complément d'un important travail sur le matériau membranaire hybride, Jean-Christophe Remigy a guidé Yingying Gu pour obtenir une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeux lors de chacune des étapes du procédé (de l'élaboration de la membrane à la mise en œuvre de la réaction) en développant un modèle fin du réacteur catalytique membranaire. Yingying Gu a ainsi démontré

que les réacteurs membranaires catalytiques ont un réel intérêt non seulement en termes d'efficacité, que ce soit au niveau de la réactivité et de la sélectivité, mais aussi en termes de production de composés à haute valeur ajoutée en quantité industrielle (10000 tonnes/an/m³ de réacteur). Nos réacteurs membranaires catalytiques permettent ainsi une importante intensification des procédés, comparable aux microréacteurs.

En 2015, nous avons chargé Melissa Lopez Viveros de définir lors de ses travaux de thèse (doctorat axe thématique de l'université Paul Sabatier), l'influence de la nature (chimique, chargé, neutre, hydrophile, hydrophobe) et de la structure du polymère greffé (degré de réticulation, taille des mailles du réseau réticulé) sur la quantité et la qualité des nanoparticules métalliques catalytiques et par la même sur la réaction catalytique. Les premiers résultats indiquent clairement l'influence de la structure du gel sur le nombre, la taille et l'efficacité des nanoparticules. Plus le réseau est dense, plus le nombre de nanoparticules augmentent, entraînant une augmentation du nombre de nanoparticules par unité de volume (Figure 50).

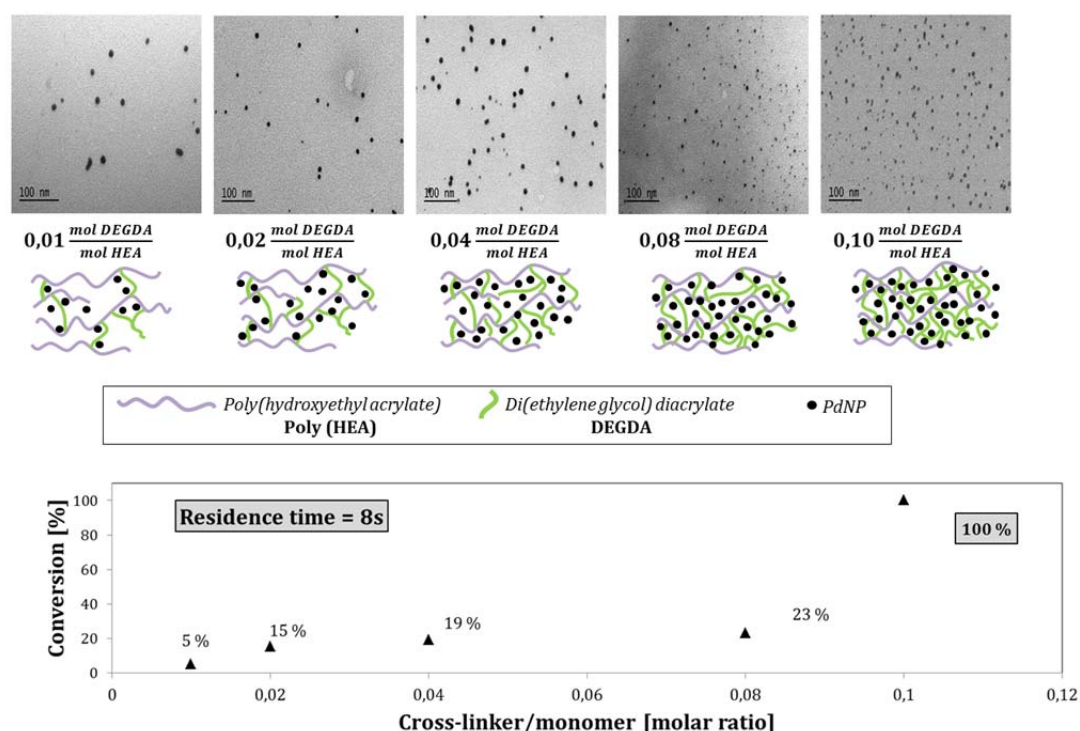


Figure 50. Images TEM d'une membrane catalytique avec différents ratios réticulant/monomère et leur activité catalytique (Solvant= éthanol, T=60°C, [1-iodo-4-nitrobenzene]=0.004 mol/L, [phenylboronic acid]=0.0048 mol/L, [tBuOK]= 0.01 mol/L)

Ces résultats confirment les tendances des modèles proposés par Clélia Emin dans ses gels de polyélectrolytes à savoir qu'un réseau dense permet l'obtention d'une dispersion dense de nanoparticules de faibles tailles.

Un aspect important est que les résultats de Melissa Lopez ont été obtenus avec un gel de polymère neutre. Il faut donc revoir l'idée qu'il est nécessaire qu'il y est une stabilisation électrostatique avec les charges du polyélectrolytes et les nanoparticules dans le gel pour piéger efficacement celles-ci.

Nous envisageons d'étudier de manière plus précise la répartition des nanoparticules métalliques à l'intérieur du réseau polymère en utilisant la méthode SAXS (*Small-Angle Scattering of X-rays*) et GISAXS (*Grazing Incidence Small angle X-ray Scattering*) en utilisant l'appareil SAXS de la plateforme FERMAT. Cette méthode devrait nous permettre de caractériser l'état d'ordre et d'agrégation des nanoparticules avant et durant le procédé et d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de croissance des nanoparticules. L'idéal serait de pouvoir définir quel type de nanoparticules et de structures de gel polymère sont les mieux adaptées pour un type de réactions donné.

Ainsi, en l'état actuel de mes recherches sur le sujet des réacteurs catalytiques membranaires, mes collaborateurs et moi-même sommes convaincus qu'ils représentent un réel intérêt pour la production de composés organiques ainsi qu'une réponse à une manière de production durable.

Nous avons montré que les avantages par rapport à un procédé en discontinu classique sont nombreux et rencontrent les avantages de la production en continu :

Au niveau de la production :

- Obtention de composés purs dès le début de la production (intérêt pour le criblage de molécules pharmaceutiques)
- Contrôle aisé des conditions opératoires (flux, température, pression)
- Homogénéité de la production y compris sur des volumes réduits
- Possibilité de travailler à température plus basse grâce au gain d'activité que permet la forte activité catalytique des membranes
- absence d'étape de récupération du catalyseur en fin de procédé

Au niveau de l'installation :

- Compacité des modules membranaires fibres creuses
- Facilité de changement d'échelle grâce à la modularité des procédés membranaires
- Design des installations déjà bien établi dans l'industrie des traiteurs et producteurs d'eau

7.5.2 Perspectives sur les réacteurs membranaires catalytiques

Sur la base des considérations que j'ai exposées dans le bilan sur la thématique des réacteurs membranaires catalytiques, j'axerai mes recherches à venir sur l'utilisation des réacteurs membranaires catalytiques en réponse à des défis de productions de molécules à hautes valeurs ajoutées par un procédé rapide, efficace et respectueux de l'environnement.

Pour cela, j'ai identifié plusieurs axes d'intérêts :

- Réaction catalytique de molécules faiblement actives

Nous avons jusqu'ici obtenu d'excellents résultats en couplant des molécules modèles. L'intérêt est à présent de vérifier si la forte activité catalytique de nos membranes permet de réaliser des couplages en partant de substrats moins réactifs dans des conditions comparables ou moins consommatrices de temps et d'énergie que celles utilisées dans les procédés discontinus.

- Production de molécules de manière énantiosélective

L'intérêt de produire et de purifier en une étape de manières énantiosélectives des molécules est évident et présente un challenge important. Nous pensons l'aborder en greffant des monomères optiquement actifs à la surface de la membrane ou en utilisant des ligands chiraux comme stabilisant de nanoparticules métalliques.

- Elaboration de membranes multicatalytiques

Il peut être intéressant d'avoir plusieurs types de catalyseurs dans la membrane. Ils effectuent chacun sélectivement une réaction sur la molécule d'intérêt en tandem ou en cascade. On peut envisager un mélange homogène de différents types de nanoparticules monométalliques ou l'utilisation de nanoparticules bimétalliques.

- Procédé membranaire en série

La modularité des procédés membranaires permet aussi de disposer en série plusieurs membranes catalytiques de métaux différents pour réaliser une synthèse en plusieurs étapes, les conditions réactionnelles pouvant être différente pour chaque étape.

Nous avons pour développer les 4 points cités ci-dessus déposé une demande de financement au près de l'ANR dans le thème Défit 3 : Renouveau industriel en collaboration avec le LHFA et IRCELYON (2016).

- Membranes catalytiques résistances aux solvants organiques

Nous avons jusqu'ici utilisé des membranes peu ou pas résistantes aux solvants organiques ce qui réduit le champ des réactions utilisables aux réactions en milieu aqueux ou alcool. Les membranes résistantes aux solvants organiques ont montré leur efficacité pour récupérer le catalyseur à la fin d'un procédé discontinu¹²⁵. L'utilisation de membranes polymères résistantes aux solvants organiques permettrait d'élargir les conditions opératoires utilisables et d'étudier alors de nouvelles réactions incompatibles avec le milieu aqueux.

- Greffage contrôlé de polyélectrolytes à la surface de membranes polymères

Nous avons choisi la polymérisation radicalaire classique en raison de sa simplicité de mise en œuvre aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle industrielle. Efficace malgré des conditions opératoires peu contraignantes, elle ne permet pas de contrôler la taille des chaînes polymères greffées.

L'utilisation de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) permettrait de maîtriser la taille des greffons obtenus voire d'envisager l'obtention de copolymère avec des blocs de nature chimique et de charge différents^{126–128}. La polymérisation radicalaire contrôlée peut être elle aussi amorcée par un rayonnement UV ce qui demeure un atout dans une perspective de production en continu¹²⁹. Ulbricht et al. ont par exemple contrôlé la fonctionnalisation des pores d'une membrane en poly(téréphtalate d'éthylène) en utilisant l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)¹³⁰. Plus récemment la même équipe a utilisé l'ATRP pour greffer de manière contrôlée des copolymères diblocs zwitterioniques sensibles à la température et à la concentration en sel dans le but de modifier la capillarité et la taille des pores¹³¹. La polymérisation radicalaire contrôlée apparaît donc comme un outil versatile et puissant pour fonctionnaliser les membranes¹³².

Le contrôle de la taille des chaînes polymères greffées n'aboutira pas forcément à un matériau aux propriétés finales recherchées pour notre application supérieures par rapport à celles obtenues par polymérisation radicalaire classique. L'intérêt se situe d'avantage dans la possibilité d'une meilleure compréhension de l'influence des caractéristiques de la couche greffée sur l'efficacité finale du procédé.

- Membranes catalytiques et chimie verte

En permettant d'intensifier le procédé, les réacteurs membranaires catalytiques s'inscrivent indéniablement dans le domaine de la chimie verte. Pour aller plus loin dans cette démarche, ils doivent permettre d'intensifier des réactions d'intérêt basées sur des molécules naturelles ou biosourcées. Par exemple, l'utilisation en mode contacteur gaz liquide doit permettre de valoriser le CO₂.¹³³

- Membranes catalytiques en milieu CO₂ supercritique

(Ce paragraphe est adapté du dépôt de projet à un appel d'offre interne du LGC impliquant notre équipe et l'équipe CO₂ supercritique du département STPI (Yaocihuatl Medina Bonduelle) (projet MECHICO)

Le CO₂ supercritique (ScCO₂) est un solvant original. Il est apolaire et sa polarité peut être accrue par l'ajout d'un co-solvant¹³⁴. Il permet une forte solubilité de gaz tels que l'hydrogène ou l'oxygène. Sa faible viscosité permet d'accroître les diffusivités des réactifs et des produits¹³⁵. Peu cher, il est non inflammable, non toxique et son extraction et son recyclage sont simples, limitant ainsi les rejets. Il est retenu comme l'un des solvants les plus verts, proche de l'eau ou des solvants issus directement des ressources renouvelables. Il apparaît ainsi comme un milieu réactionnel très intéressant pour des réactifs apolaires ou peu polaires, en particulier dans le cadre de la chimie verte.

L'utilisation du ScCO₂ comme solvant pour des réactions catalytiques fait l'objet de 150 articles/an (2004-2011) et de 50 brevets/an (2009-2014) (recherche sur SciFinder, Mots clefs: supercritical CO₂ and catalyst).

L'utilisation de membranes associée au ScCO₂ peut permettre d'intensifier des réactions pour atteindre des temps de séjours de l'ordre de la dizaine de seconde et des réacteurs peu volumineux ou permettre la concentration des produits et le recyclage du CO₂ sous pression minimisant ainsi le coût énergétique. Le procédé ainsi intensifié s'inscrit dans le développement de la chimie verte.

La plastification des polymères par le CO₂ est connue et conduit à l'altération des membranes en polymère. Cette plastification n'est pas systématique. Nous avons effectué des essais de mise en contact d'échantillons de membrane en polyethersulfone avec du ScCO₂ à des pressions et températures allant jusqu'à 80 bars et 60°C. Ces essais n'ont pas montré d'altérations importantes des échantillons et consistent donc une première étape nécessaire du projet.

Les objectifs sont:

- développer des dispositifs permettant la réalisation et le suivi d'opérations, mettant en œuvre des membranes plane ou fibre creuse, tels que des réactions catalysées ou des perméations. Il s'agit d'un développement technologique.
- développer des procédures de mise en régime et d'arrêt des opérations membranaires afin de garder intègre les membranes. Les membranes peuvent travailler sous pression mais ont une résistance modérée vis-à-vis des pressions transmembranaires. De fortes pressions transmembranaires peuvent se développer durant les étapes de mise en pression initiale ou de détente finale. L'utilisation de membrane polymère implique la sorption (dissolution) plus ou moins importante de CO₂ au sein du polymère. La désorption brutale du CO₂ est susceptible d'expanser la membrane par vaporisation du CO₂ sorbé.
- la réalisation de tests de performance en filtration des membranes en milieu ScCO₂ et de la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura pour laquelle Yingying Gu a acquis de nombreuses données comparatives et dont une expérience utilisant un catalyseur supporté est déjà reportée dans la littérature¹³⁶.

7.6 Publications

Macanas, J., Ouyang, L., Bruening, M. L., Muñoz, M., Remigy, J.-C. and Lahitte, J.-F. Development of polymeric hollow fiber membranes containing catalytic metal nanoparticles. *Catalysis today* 156, 181–186 (2010).

Ouyang, L., Dotzauer, D. M., Hogg, S. R., Macanás, J., Lahitte, J.-F. and Bruening, M. L. Catalytic hollow fiber membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolytes and metal nanoparticles. *Catalysis today* 156, 100–106 (2010).

Emin, C., Macanás de Benito, J. and Lahitte, J.-F. Incorporation de nanoparticules métalliques dans une membrane de filtration pour la réduction catalytique de composés organiques, *Récents progrès en génie des procédés (Société Française de Génie des Procédés (SFGP), 2011)*.

Hogg, S. R., Muthu, S., O'Callaghan, M., Lahitte, J.-F. and Bruening, M. L. Wet Air Oxidation of Formic Acid Using Nanoparticle-Modified Polysulfone Hollow Fibers as Gas–Liquid Contactors. *ACS applied materials & interfaces* 4, 1440–1448 (2012).

Emin, C., Gu, Y., Remigy, J.-C. and Lahitte, J.-F. Réacteur membranaire catalytique appliqué à la dépollution d'effluents. *Récents Progrès en Génie des Procédés* 1–6 (2014).

Emin, C., Remigy, J.-C. and Lahitte, J.-F. Influence of UV grafting conditions and gel formation on the loading and stabilization of palladium nanoparticles in photografted polyethersulfone membrane for catalytic reactions. *Journal of Membrane Science* 455, 55–63 (2014).

Emin, C., Gu, Y., Remigy, J.-C. and Lahitte, J.-F. Polyethersulfone hollow fiber modified with poly(styrenesulfonate) and Pd nanoparticles for catalytic reaction. *The European Physical Journal Special Topics* 224, 1843–1848 (2015).

Gu, Y., Favier, I., Pradel, C., Gin, D. L., Lahitte, J.-F., Noble, R. D., Gómez, M. and Remigy, J.-C. High catalytic efficiency of palladium nanoparticles immobilized in a polymer membrane containing poly(ionic liquid) in Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. *Journal of Membrane Science* 492, 331–339 (2015).

Gu, Y., Emin, C., Remigy, J.-C., Favier, I., Gómez, M., Noble, R. D., Gin, D. L., Macanas, J., Domènech, B. and Lahitte, J.-F. Hybrid catalytic membranes: tunable and versatile materials for fine chemistry applications. *Materials Today: Proceedings* 3, 419–423 (2016).

Gu, Y., Remigy, J.-C., Favier, I., Gómez, M., Noble, R. D. and Lahitte, J.-F. Membrane reactor based on hybrid nanomaterials for process intensification of catalytic hydrogenation reaction: an example of reduction of the environmental footprint of chemical synthesis from a batch to a continuous flow chemistry process. *Chemical Engineering Transactions* 47, 367–372 (2016).

Gu, Y., Bacchin, P., Lahitte, J.-F., Remigy, J.-C., Favier, I., Gómez, M., Gin, D. L. and Noble, R. D. Catalytic membrane reactor for Suzuki-Miyaura C- C cross-coupling: Explanation for its high efficiency via modeling. *AIChE Journal* 63, 698–704 (2017).

8 Nouvelles thématiques de recherches associées aux membranes réactives

Ma recherche va continuer en se basant sur les perspectives concernant les membranes catalytiques. J'élargirai son champ en m'intéressant de manière plus générale aux membranes réactives, c'est-à-dire, à l'instar des membranes catalytiques, des membranes qui peuvent interagir par le biais de phénomènes chimiques, physico-chimiques ou biologiques avec le milieu dans lesquelles elles se trouvent.

8.1 Elaboration d'une électrode membranaire pour le traitement ou la réaction de matière organique

Le laboratoire de Génie Chimique possède un département d'Electrochimie solidement implanté dans ce domaine. Il m'a paru intéressant de faire se rencontrer nos deux domaines d'expertises autour d'un projet de recherche basé sur les procédés membranaires et les procédés électrochimiques. Nous avons commencé un projet, ELEMENTO (ELaboration d'une Electrode MEMbraNaire pour le Traitement ou la réaction de matière Organique) encouragé par la direction du laboratoire dans le cadre de « projets plus », projets impliquant des équipes du laboratoire provenant de départements différents. Ce paragraphe est adapté du dépôt de projet à un appel d'offre interne du LGC impliquant notre équipe et l'équipe Electre (Génie Electrochimique pour la synthèse, la dépollution, la catalyse et l'énergie) du département PE (Théodore Tzedakis, Karine Groenen Serrano).

L'efficacité des procédés membranaires comme technique de séparation n'est plus à démontrer. Cependant, en filtration, le colmatage des membranes par les objets retenus limite ces procédés et demande la mise en place de mesures coûteuses en énergie et produits chimiques et limitant la production lors de leur mise en œuvre (rétrolavages, lavages chimiques...). L'origine du colmatage provient de l'augmentation de la concentration des espèces à filtrer à la surface de la membrane (polarisation de concentration) suivie de la formation de dépôts ou de l'adsorption des composés à la surface des membranes.

Différents travaux montrent qu'il est possible de dégrader la matière organique par oxydation électrochimique^{137,138}. L'utilisation de matériaux d'électrode ayant une forte surtension d'oxygène permet de générer à l'électrode des oxydants puissants comme le radical hydroxyle qui attaque chimiquement la matière organique. Cependant ces espèces étant très réactives, elles n'agissent que très localement à l'électrode¹³⁹. Le procédé électrochimique n'est donc intéressant que si la

concentration des composés à oxyder est suffisamment élevée à l'électrode. Une solution serait d'élaborer une interface « 2 en 1 » qui couplerait le rôle de séparateur de la membrane et le rôle de réacteur de l'électrode. Cette nouvelle interface ainsi créée permettrait, selon le point de vue, soit de limiter le phénomène de colmatage lors de la filtration soit d'augmenter l'efficacité de l'oxydation électrochimique de l'électrode. Le matériau mettant en œuvre une séparation couplée à une réaction, de nombreuses autres applications, comme des synthèses sélectives, seraient envisageables. Pour envisager la mise au point de ce matériau, deux voies sont possibles :

- Transformer la membrane de simple interface séparative à une interface électrochimiquement réactive. Il convient pour cela de doter la membrane de propriétés électrocatalytiques en la rendant conductrice et électroactive. Différents matériaux électrocatalytiques peuvent être envisagés pour doper la membrane comme des nanoparticules, nanotubes de carbone, graphène...
- Former une membrane polymère sur un support d'électrode : un des principal verrou identifié est d'ordre technologique. Il réside dans l'association membrane / électrode et du maintien de leur propriétés respectives: tenue mécanique, performances de séparation, conductivité électrique et propriétés électrocatalytiques. Il s'agit donc de réaliser le matériau ad hoc. En complément de ce verrou technologique et suivant la voie choisie, il faudra résoudre des problèmes de dispersions de charges dans la matrice polymère, réaliser de chemins de percolation permettant d'avoir une conductivité électrique suffisante afin de générer de surfaces électroactives au contact de la solution à traiter.

Les applications susceptibles d'utiliser ce nouvel outil sont diverses et nombreuses :

- le traitement du colmatage par dégradation chimique suivie d'une dispersion de la matière accumulée à l'interface à la surface de la membrane
- la dégradation de composés (polluants) lors d'une étape de filtration/réaction
- l'intensification de l'électrosynthèse par apport des réactifs à la surface de l'électrode par convection plutôt que par diffusion
- le couplage électrosynthèse / séparations.
- la modulation des cinétiques électrochimiques des réactions notamment dans le cas de réactions consécutives par gestion des temps de séjours des réactants dans la zone électrocatalytique.

Des résultats préliminaires sur cette approche réalisés par Mohamed Abed, stagiaire de M2Recherche sous ma direction (2013), ont démontré l'efficacité du

concept. Le matériau préparé consistait en une membrane catalytique polymère similaire à celle que nous avons développée dans la thèse de Clélia Emin, intégrant des nanoparticules de platine ainsi qu'une grille collectrice de courant en platine intégrée dans la membrane lors de son élaboration par inversion de phase. La membrane a ensuite été testée sur une réaction électrochimique modèle, la réduction du Ferrocyanure en Ferricyanure. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec la même membrane comportant la grille de platine mais pas de nanoparticules de Pt. Nous avons observé que l'incorporation des nanoparticules de Pt entraînait une augmentation de la quantité de courant de l'ordre de 60% (Figure 51).

Nous poursuivons ce travail en cherchant à obtenir un matériau membranaire très conducteur, en utilisant par exemple des polymères conducteurs de l'électricité comme le PEDOT ou la polyaniline.

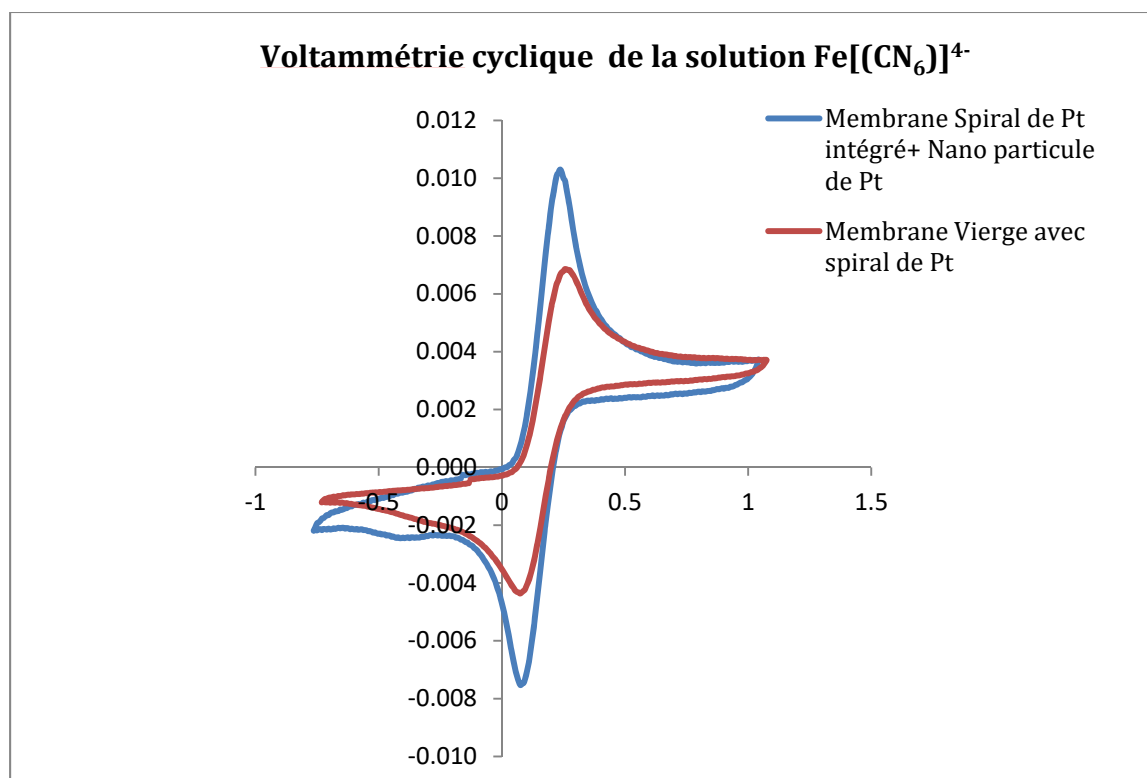


Figure 51 : Voltampérométrie cyclique $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 0.1M, sur une membrane avec une spirale de Pt intégrée $S = 0.98 \text{ Cm}^2$ /Electrode de platine

8.2 Modification de Membrane pour le contrôle du Biocolmatage

Clémence Coetsier, maitre de conférences au Laboratoire de Génie Chimique, porte un projet de recherche visant à diminuer le biocolmatage à la surface de membrane de filtration en utilisant une stratégie basée sur l'inhibition de la prolifération bactérienne. Des stratégies basées sur l'incorporation de nanoparticules d'argent, métal bien connu depuis l'antiquité pour ses propriétés bactéricides ont déjà été développées. La méthode choisie pour ce projet est différente et ce veut respectueuse de l'environnement. Il s'agit d'interférer dans la communication entre les bactéries afin de diminuer leur production d'exo-polymère à la base de la structure des biofilms. Cette approche est appelée Quorum Sensing Inhibition et évite ou retarde l'apparition d'une résistance antibactérienne par adaptation des bactéries au stress imposé¹⁴⁰.

J'interviens dans son programme de recherche dans la partie modification de la surface membranaire. Mon objectif est ici de développer une méthode permettant de greffer de manière stable un agent chimique possédant les propriétés d'inhibition requises. La vanilline est un bon candidat. Elle est non toxique et a déjà démontré des propriétés visant à diminuer la prolifération bactérienne^{141,142}.

Dans la perspective de pouvoir modifier la surface des membranes par un procédé continu lors du passage à la production industrielle, j'ai choisi de ne pas directement fixer la molécule de vanilline à la surface de la membrane polymère mais d'y greffer par photogreffage UV des chaînes de poly(méthacrylate de vanilline). Dans le cadre du programme Erasmus, j'ai confié à Mariona Battistini, une étudiante de master de l'université de Barcelone, l'élaboration du méthacrylate de vanilline¹⁴³ (Figure 52) puis son photogreffage UV (2015). Les résultats ont montré le greffage effectif du poly(méthacrylate de vanilline) à la surface de la membrane. Ils servent de bases à Samir Bkhait pour son travail de thèse (Étude des mécanismes de transfert et d'adhésion au sein des membranes biomimétiques aux propriétés anti-colmatantes, 2016-2019 sous la direction de Clémence Coetsier et Christel Causserand). Il lui reviendra de démontrer l'effet du poly(méthacrylate de vanilline) sur la croissance du biofilm.

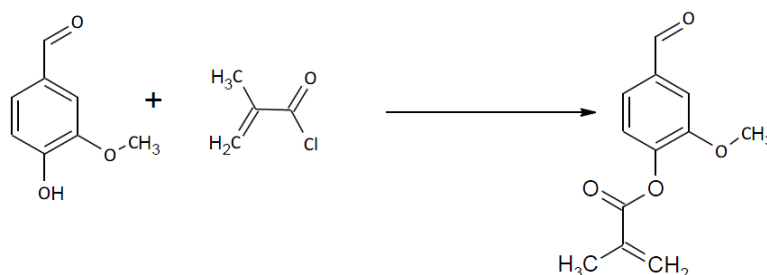


Figure 52 : Synthèse du méthacrylate de vanilline

La disponibilité commerciale récente de différents types de monomères d'acrylates vanillinés ouvrent aussi la voie à de l'ingénierie moléculaire. Nous envisageons par exemple d'étudier l'effet de différents espaceurs entre la fonction acrylate et la vanilline. Ces espaceurs, jouant sur la mobilité et la distance de la vanilline à la surface de la membrane devraient influencer son interaction et sa disponibilité vis-à-vis des microorganismes.

L'immobilisation de la vanilline pourrait toutefois en réduire l'efficacité. A l'instar de la stratégie développée pour les membranes catalytiques, nous pensons incorporer la vanilline ou la molécule bioactive dans un gel polymère. Il faudra alors prendre en compte ou si possible contrôler la possible diffusion de la molécule bioactive vers le milieu en adaptant la nature et la porosité du gel. La molécule bioactive pourrait avoir été préalablement immobilisée à la surface d'une nanoparticule ce qui diminuerait son potentiel de diffusion (mais éventuellement aussi sa réactivité).

A cet aspect de développement d'un matériau, il convient d'ajouter l'aspect procédé puisque la membrane développée sera intégrée à un procédé de filtration dynamique et continu. Les mécanismes d'inhibitions de la formation des biofilms en mode statique pourront être très différents en mode dynamique. On peut penser que le déroulement du procédé sera influencé autant par l'hydrodynamique que par la structure de la surface modifiée, les deux pouvant éventuellement être liés comme l'a démontré Patrice Bacchin dans des travaux portant sur la filtration de bactérie à travers des microsystèmes de géométries et tortuosités variables¹⁴⁴.



Figure 53 : Photographie de cristaux de méthacrylate de vanilline en film fin dans une Boîte de Pétri

8.3 Multicouches multifonctionnelles de polyelectrolytes pour des applications en filtration membranaire utilisant le concept de couches sacrificielles

Ce projet a été réalisé dans le cadre de la thèse de Shazia Ilyas : Sacrificial polyelectrolyte multilayers (PEMs) for easy membrane cleaning¹⁴⁵ (octobre 2013- oct 2016) que j'ai codirigé avec Pierre Aimar pour la partie ayant eu lieu à l'université Toulouse 3. La thèse faisait partie du programme Erasmus Mundus Doctorate in Membrane Engineering (EUDIME) était en co-tutelle avec l'Université de Twente (université d'accueil (Kitty Nijmeijer puis Wiebes de Vos) et l'université de Louvain (Ivo Vankelecom).

Comme nous l'avons vu dans nos travaux avec Merlin Bruening, les dépôts minces de polymère sous la forme d'empilements de polyélectrolytes (polyelectrolyte multilayers PEM) sont une classe intéressante de dépôt pour la modification de surface des matériaux afin d'obtenir des interfaces fonctionnelles. Ces couches sont préparées par la méthode d'assemblage couche par couche (LayerByLayer), une technique permettant le contrôle de l'épaisseur et des propriétés de l'empilement. Le contrôle des propriétés multicouches telles que l'épaisseur, la charge et la densité, peut être facilement obtenu simplement par le choix des polyélectrolytes, le nombre d'étapes de revêtement et des conditions de revêtement (pH, force ionique, etc.). La méthode LbL est une technique de modification de surface adaptée à toute taille et forme du substrat, et si le substrat est poreux, tel que sur un support membranaire d'ultrafiltration (UF), le PEM peut agir comme une couche de séparation pour les membranes de nanofiltration (NF). Ces empilements peuvent être utiles pour résoudre les problèmes de colmatage des membranes, car ces empilements fonctionnent comme couches anti-colmatantes et permettent également d'effectuer un nettoyage de la membrane encrassée facilitée par l'élimination sacrificielle avec certains stimuli (par exemple, le sel, le pH, un tensioactif, etc.)(Figure 54). Pour donner toutes ces propriétés aux membranes un choix approprié est d'utiliser deux polyélectrolytes faibles tels que le poly (acide acrylique) (PAA) et de poly (chlorhydrate d'allylamine) (PAH). Etant donné que la densité de charge est variable pour les polyélectrolytes faibles, le contrôle sur l'adsorption, la désorption et la performance de séparation des empilements dans les membranes peut être obtenu par de simples modifications du pH des solutions de revêtement.

Nous avons étudié l'utilisation des PEM faibles sur des membranes d'UF sous forme de fibres creuses pour leurs conférer des propriétés anticolmatantes et facile à nettoyer.

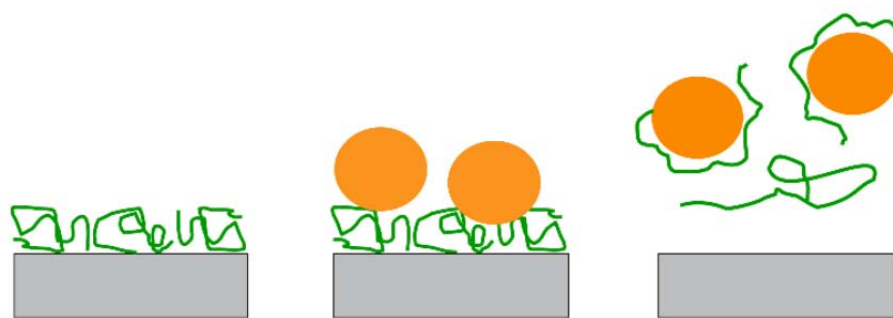


Figure 54 : Représentation schématisée de l'approche de la couche sacrificielle¹⁴⁵

Pour amener les approches de revêtements PEM et de nettoyage par couche sacrificielle à leur maturité et pour l'appliquer à des modules existants nous avons développé le dépôt de LBL pour des membranes fibres creuses en utilisant la méthode de «revêtement dynamique» ou «revêtement actif» qui consiste à filtrer les solutions de PE à travers la membrane fibre creuse. Nous avons démontré que le dépôt dynamique est un moyen simple de modifier la surface des fibres creuses support UF existantes pour fabriquer des membranes NF polyvalentes avec une faible propension à l'encrassement (si terminé par PAA) et facile à nettoyer en utilisant l'approche de la couche sacrificielle (Figure 55).

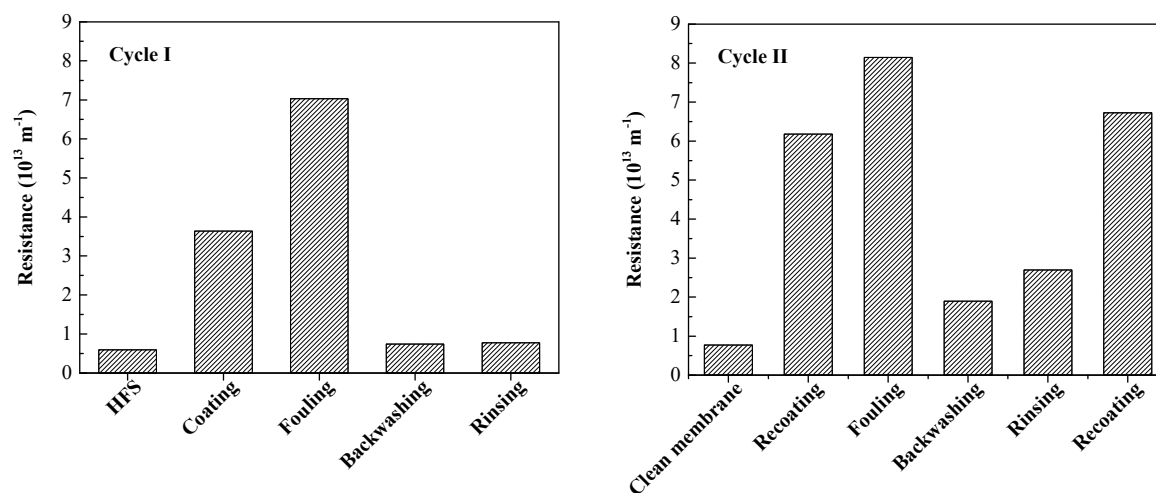


Figure 55 : Evolution de la résistance d'une membrane à différentes étapes de dépôt, colmatage, décolmatage par couche sacrificielle. ¹⁴⁵

8.4 Utilisation de membranes biodégradables pour la réparation des vaisseaux lymphatiques lors du chylothorax

(Ce paragraphe est en parti adapté du dépôt de projet ANR 2017 impliquant notre équipe, Patrice Bacchin et l'équipe de Dr Barbara Garmy-Susini, CR1-HDR INSERM)

Le chylothorax est une forme rare d'épanchement pleural, qui survient généralement après une chirurgie cardiaque thoracique^{146,147}. Malgré de nombreux essais thérapeutiques visant à réparer le canal thoracique, il n'existe aucune thérapie visant à réparer un chylothorax. Nous avons pour objectif de développer un patch vasculaire résorbable qui servira de matrice à la cicatrisation de l'endothélium lymphatique. Il a été démontré que l'organisation spatiale du matériau support, sa porosité ou sa perméabilité jouent un rôle important dans le développement des cellules¹⁴⁸. En nous basant sur des résultats préliminaires obtenus au laboratoire¹⁴⁹, nous développons de nouvelles membranes présentant deux niveaux différents de porosité: une macroporosité ouverte à la surface de la membrane permettant la colonisation du matériau 3D par des cellules, et des micropores présents dans les parois des macropores, pour assurer le transfert de composés nécessaires à la diffusion des composés libérés par les cellules. Ce type de matériel sera élaboré en utilisant une technique d'inversion de phase modifiée impliquant une membrane isopore afin de fournir un soutien pour la réendothélialisation lymphatique (Figure 57).

Nous avons confié la partie exploratoire de ce projet à Pritam DAS dans le cadre de sa thèse « artificial membranes tuning for lymphatic wall repair » (2015-2018). Cette thèse dont j'assure la co-direction avec Patrice Bacchin, s'inscrit dans le programme EUDIME (Erasmus Mundus Doctorate in Membrane Engineering). Elle est en collaboration avec l'équipe de Loredana de Bartolo de l'Università della Calabria, Istituto per la Tecnologia delle Membrane (ITM-CNR), Italie.

Nous avons dans un premier temps identifié les polymères qui pouvaient être biodégradables et biocompatibles dans le milieu biologique de notre application puis étudié leur mise en œuvre sous forme de membrane biporeuse (Figure 56). Il est apparu qu'il était pertinent de procéder à un mélange de polymères (la polycaprolactone et le chitosan) pour moduler les propriétés du matériau final entre propriété de mise en forme, nature de la structure poreuse, compatibilité avec les cellules et cinétique de biodégradation.

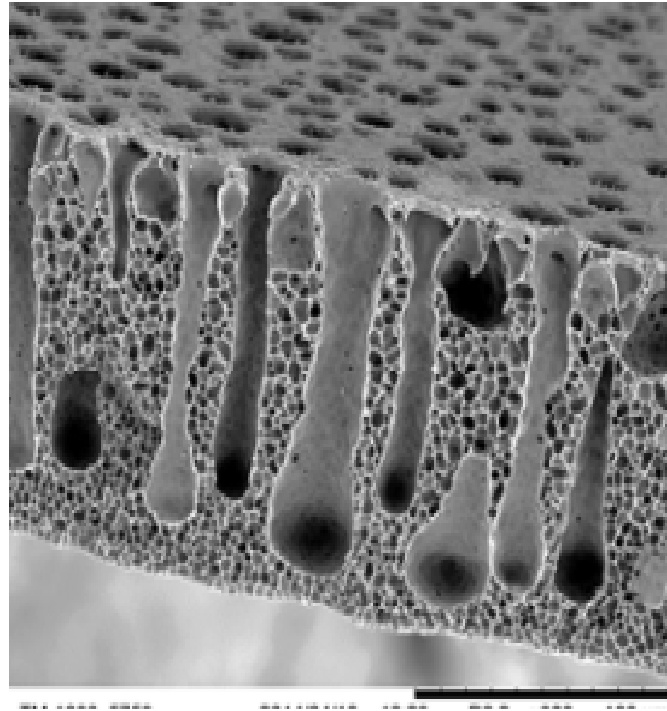
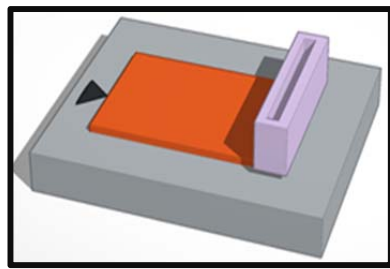


Figure 56 : Structure biporeuse d'une membrane polycaprolactone (Image SEM)

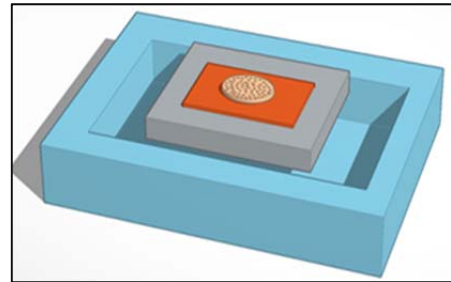
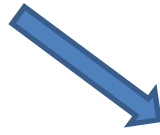
La recherche de ce projet est actuellement axée sur la phase colonisation de la membrane biporeuse par les cellules endothéliales. Les paramètres étudiés sont la structure de la membrane et son enrichissement en facteur de croissance cellulaire.

Publication

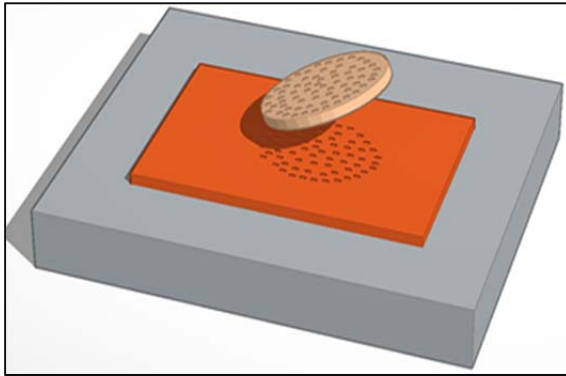
Pritam Das, Jean-Francois Lahitte, Jean-Christophe Remigy, Barbara Garmy-Susini, Sandrine Desclaux, et al.. Artificial membranes tuning for lymphatic wall repair. European Chapter Meeting of the Tissue Engineering and Regenerative Medicine International Society - TERMIS-EU 2016, Jun 2016, Uppsala, Sweden. European Cells and Materials Vol. 31. Suppl. 1 : Towards Future Regenerative Therapies, p. 101, 2016.



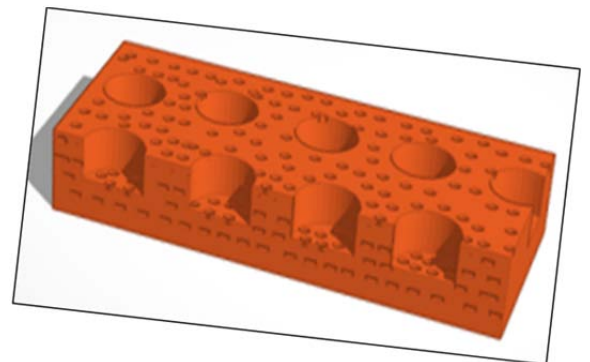
Film mince de collodion



Inversion de phase en présence d'une membrane isopore PET



Retrait de la membrane isopore



Membrane à double porosité

Figure 57 : Elaboration d'une membrane à double porosité
(Illustrations réalisées par Pritam Das)

9 Positionnement de mes travaux

9.1 Positionnement de mes travaux au sein du thème Membranes

J'anime depuis 2012 le thème Membranes du département GIMD (Génie des interfaces et des milieux divisés). Le thème Membranes a une longue histoire au sein du LGC depuis la réussite du transfert du savoir académique vers l'industrie avec le développement de membranes d'ultrafiltration pour la production d'eau potable sous l'impulsion de Philippe d'Aptel dans les années 80¹⁵⁰.

Depuis les chercheurs et enseignant-chercheurs du thème membrane (9 permanents) continuent à développer les procédés membranaires, du matériau membranaire, pour améliorer ses performances jusqu'au procédé, en développant aussi de nouveaux outils de caractérisation et en s'intéressant aux différents phénomènes qui prennent place à l'interface membranaire, que ce soit le colmatage ou la réaction chimique. La couverture de tous ces aspects permet d'agir à chacun de ces niveaux pour améliorer au final l'efficacité de procédés existants ou d'innover en élargissant le champ d'application des technologies membranaires. Il est à noter que depuis ces dernières années la prise en compte du rôle du matériau dans le déroulement des phénomènes est souvent associé ou est devenu le cœur de l'étude.

Par exemple, afin de diminuer le colmatage, on peut agir à l'échelle du procédé, en contrôlant les volumes filtrés et les cycles de rétrolavages¹⁵¹ ou agir directement à l'échelle de la molécule en modifiant l'hydrophilie du matériau¹⁵².

Les travaux du thème Membranes tendent le plus souvent à répondre à une problématique industrielle ou sociétale comme par exemple les problématiques émergentes du traitement des micropolluants dans l'eau¹⁵³ ou du captage du CO₂ par les procédés membranaires¹⁵⁴.

Mes travaux s'inscrivent ainsi pleinement dans la stratégie de l'axe membranes. J'y développe mes thématiques propres (membranes catalytiques) et collabore sur d'autres projets avec les autres intervenants du thème (membranes anticolmatantes, membranes pour le secteur biomédical).

Mes travaux suivent une approche multi échelle, du contrôle de la synthèse des nanoparticules à son influence sur les performances globales du procédé (taux de conversion, productivité). Cette démarche est illustrée dans la (Figure 58).

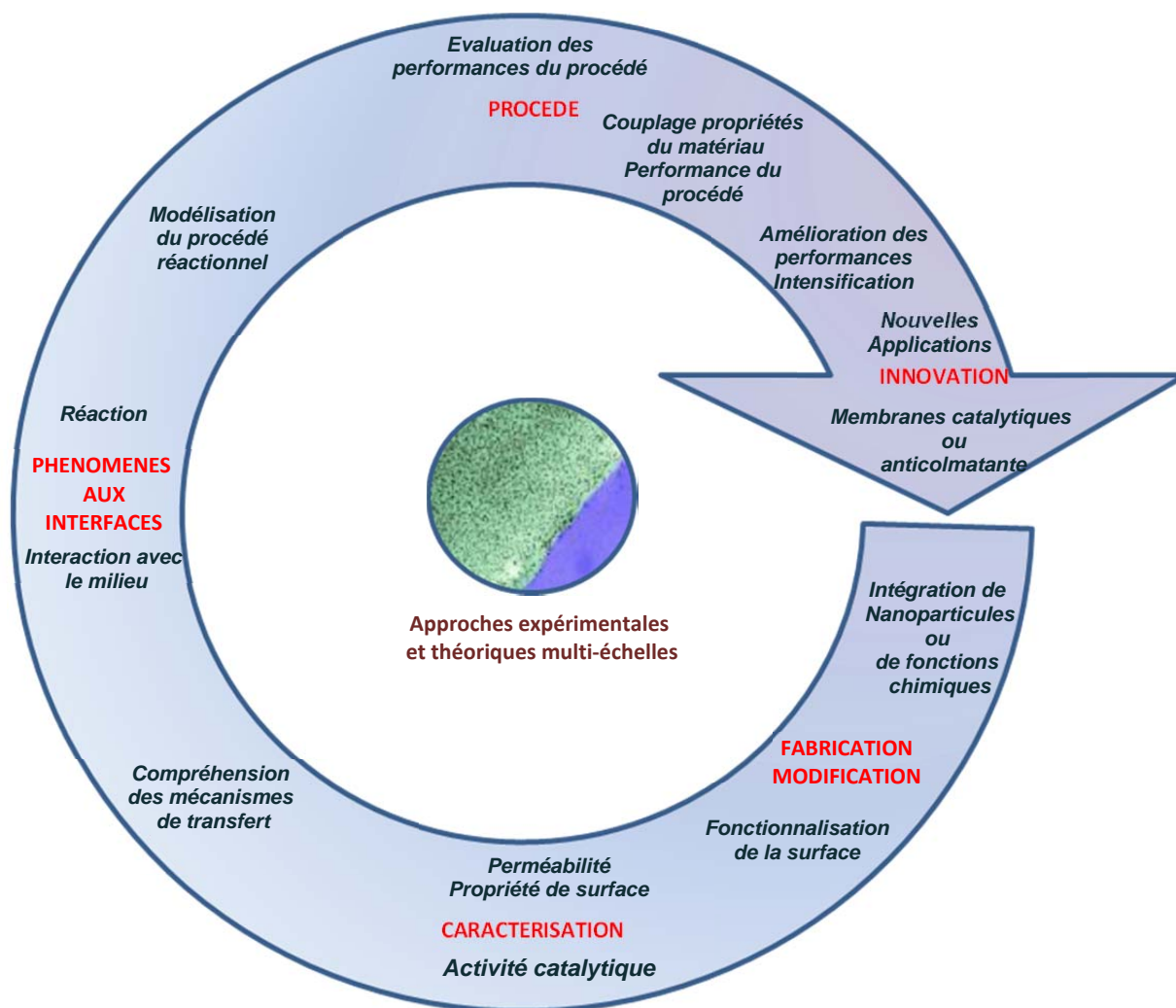


Figure 58 : Stratégie de recherche : du matériau au procédé membranaire

9.2 Positionnement de mes travaux au sein du LGC

Je suis enseignant-chercheur au Laboratoire de Génie Chimique. Le génie chimique n'étant pas ma formation, mes recherches relèvent plus *a priori* du champ de la chimie et des matériaux que du génie des procédés. Alors comment et pourquoi effectuer et intégrer sa recherche au sein d'un tel organisme ?

Je pense que le rôle du matériau dans l'efficacité ou l'intensification du procédé a été souvent négligé alors qu'il est souvent primordial. C'est par exemple la nature chimique de l'acétate de cellulose qui lui apporte l'hydrophilie recherchée pour la filtration de l'eau, c'est la structure du réseau du polyimide qui donne ses propriétés de rétention des sels à la membrane d'osmose inverse. C'est la moindre résistance chimique de la poly(vinyl pyrrolidone) qui explique le vieillissement des membranes polymères au contact des agents caustiques ou oxydants utilisés durant le procédé de lavage des membranes¹⁵⁵. L'équipe de Sylvain Galier et d'Hélène Roux de Balman a par exemple démontré que des observations macroscopiques lors de transfert de sucre à travers une membrane échangeuse de cations pouvait être corrélées aux interactions à l'échelle moléculaire entre le soluté, le solvant et le matériau membranaire¹⁵⁶. Prendre conscience depuis le début du processus de recherche que le matériau développé devra être par la suite intégré dans un procédé permet de diminuer le risque d'aboutir à une impasse par la suite. D'un autre côté, la conscience des phénomènes mis en jeu lors de la conduite du procédé (diffusion, convection, hydrodynamique...) permet de choisir les méthodes de caractérisations plus pertinentes du matériau mais aussi de proposer quels pourraient être les changements chimiques ou physiques à apporter au matériau pour en augmenter l'efficacité.

Examinons le cas des membranes catalytiques. J'exposerai ce cas à la manière de Galilée dans son « Dialogue sur les deux grands systèmes du monde » (*Dialogo sopra i due massimi sistemi del mondo*, Galileo Galilèi, 1632) ou il faisait, dans un souci de pédagogie (ainsi que pour se protéger de l'inquisition) discuter 3 protagonistes sur la théorie héliocentrique¹⁵⁷.

Voici donc un dialogue entre Ahenère, personnage qui se pose la question de comment résoudre des problèmes importants, Procédus, personnage du génie des procédés et Chimico, personnage chimiste.

Dialogue sur la complémentarité de la chimie et des procédés dans une approche multi-échelle

Ahenère : Comment augmenter la quantité de produit obtenu par un réacteur catalytique tout en diminuant la quantité de catalyseur à mettre en œuvre ?

-**Procédus :** Il faudrait privilégier un réacteur continu plutôt qu'un réacteur discontinu et penser à favoriser la convection du réactif vers le catalyseur par rapport à la diffusion

-**Chimico :** On pourrait utiliser comme catalyseur des nanoparticules catalytiques. Elles sont très efficaces et faciles à synthétiser.

Ahenère : Comment diminuer le nombre d'étapes du procédé ?

-**Procédus :** En utilisant les réacteurs membranaires qui permettent de séparer les produits des réactifs de manière efficace si la conversion est proche de 100%.

Ahenère : Comment obtenir alors une conversion de 100% en sortie du réacteur ?

-**Procédus :** En augmentant le temps de séjour dans le réacteur mais le procédé perd de son intérêt économique. On peut plutôt comme le suggère l'analyse de la modélisation d'un réacteur membranaire catalytique augmenter la concentration en catalyseur afin d'augmenter la cinétique.

Ahenère : Comment augmenter la concentration en catalyseur lorsque ce catalyseur est un ensemble de nanoparticules métalliques en se préservant de leur agglomération ?

-**Chimico :** On peut utiliser la synthèse intermatricielle en fixant des nanoparticules à l'intérieur d'un gel de polyélectrolyte. Les nanoparticules seront de petites tailles et bien dispersées dans la matrice polymère.

Ahenère : Comment éviter le relargage de ces nanoparticules lors de la mise en œuvre du procédé ?

-**Chimico :** Il suffit de greffer par photopolymérisation une couche dense de polyélectrolytes à la surface de la membrane afin de lier de manière covalente le gel à la surface du matériau. La structure du gel peut aussi être optimisée en jouant sur les différents paramètres de synthèse (solvants, réactifs, concentrations,...)

-**Procédus :** L'étude de l'hydrodynamique et la modélisation du dépôt d'un film liquide, visqueux et réactif permettra d'optimiser les paramètres de production du dépôt.

Ahenère : Voici donc un système efficace, quels peuvent en être les avantages ?

-**Procédus :** Les réacteurs membranaires sont des systèmes très compacts quand ils utilisent la technologie des fibres creuses. On peut donc envisager des installations avec une faible emprise au sol. Le changement d'échelle de cette technologie, mature et bien exploitée dans le traitement de l'eau est aussi facile à envisager.

-**Chimico :** Le procédé alliant catalyse et court temps de séjour permet d'éviter les réactions secondaires. Les conditions de conduites du procédé devraient pouvoir permettre de favoriser un produit par rapport à un autre. On peut aussi envisager des synthèses par étapes successives en mettant des membranes catalytiques en série mettant en jeu des catalyseurs différents.

J'ai trouvé écho à ma réflexion sur les matériaux et les procédés au sein de la nouvelle équipe de direction du laboratoire qui a fait amorcer une réflexion sur les procédés d'élaboration des matériaux au Laboratoire de Génie Chimique (2017). Nous étudions la possibilité de créer un axe transversal sur cette thématique entre les équipes du LGC ayant les matériaux comme objet ou sujet de recherche, en confrontant nos différentes approches (approche thermodynamique des procédés d'élaboration de matériaux, modélisation mésoscopique et approche thermodynamique pour la prédiction des structures, mise au point de procédés, méthode de caractérisation...) et objectifs (élaboration, interactions entre matériaux, mise en forme, recyclage, fonctionnalisation,...) .

Le rôle du matériau rejoint aussi les perspectives du thème Membranes que nous avons identifiées en 2016. Elles s'orientent vers une réflexion du rôle du matériau dans le procédé membranaire tant au niveau de son origine (vers un matériau biosourcé ou à impact environnemental réduit), de ses propriétés (nanostructuré, anticorrosif, conducteur...) que de ses interactions avec le fluide traité. Le développement de nouveaux matériaux devraient permettre d'explorer de nouvelles voies d'applications des procédés membranaires comme le couplage membrane et réactions chimiques, catalytiques ou électrochimiques (ANR CelectrON) pour des applications visant la capture et la régénération du CO₂ (ANR C2B (2014-2017), le traitement de matière organique dans les effluents aqueux en vue de leur dépollution ou le développement de réacteur membranaire pour la synthèse de molécules d'intérêts ou l'intensification de procédé.

9.3 Positionnement de mes travaux au niveau international

Les équipes travaillant sur les membranes catalytiques polymères sont peu nombreuses par rapport aux recherches effectuées sur les membranes céramiques. Ce constat est évident lorsqu'on regarde les contributions aux congrès spécialisés sur le sujet « ICCMR ». Voici les laboratoires que j'ai identifié comme menant ou ayant mené récemment une recherche active sur le sujet et avec qui j'ai pu échanger lors de congrès internationaux ou de montage de projet :

- L'équipe de Dibakar Bhattacharyya du Department of Chemical and Materials Engineering, and Center of Membrane Sciences, University of Kentucky : Cette équipe oriente sa recherche dans ce domaine sur l'aspect « Green Chemistry » en utilisant des nanoparticules de fer obtenues à partir de composés naturels. Les applications visées sont dans le domaine environnemental^{158,159}. L'aspect procédé est peu présent dans leurs publications.

- L'équipe de Klaus-Viktor Peinemann du « Advanced Membranes and Porous Materials Center, King Abdullah University of Science and Technology (KAUST) » : Cette équipe a développé une méthode de synthèse de membranes isoporeuses basée sur l'autoassemblage de copolymères à blocs. Si ces membranes ont un potentiel pour la catalyse, l'équipe de Peinemann a plutôt choisi de développer un autre genre de matériau basé sur un polymère hautement complexant vis-à-vis des métaux^{11,51,52}. L'aspect procédé est peu présent dans leurs publications.
- L'équipe de Merlin Bruening du Department of Chemistry, Michigan State University utilise la technique du layer by layer pour fonctionnaliser la surface de membranes. Nous avons collaboré avec M. Bruening dans le cadre d'un échange d'étudiant PERMEANT. M. Bruening a changé récemment d'université (University of Notre Dame, Notre Dame, USA). Il ne semble pas que les membranes catalytiques continuent à faire partie de ses axes de recherches, son dernier article publié sur le sujet datant de 2012 (dont je suis co-auteur) et concernant un travail que nous avons effectué avec lui en collaboration.
- L'équipe d'Enrico Drioli du Institute of Membrane Technology, ITM-CNR, c/o University of Calabria, Rende (CS), Italy, a réalisé des travaux sur les membranes catalytiques entre 2005 et 2010. Nous avons déposé en 2008 avec cette équipe un projet Européen FP7 Water Recovery and Reuse and Products Formulation in Industrial Processes by Advanced Integrated Membrane Operations qui n'avait pas été financé. L'analyse de la bibliographie ne montre pas d'activité de ce groupe sur le thème des membranes catalytiques depuis 2010. En 2015, en collaboration avec Endre Nagy (spécialiste de la modélisation des membranes catalytiques), l'équipe de Drioli a publié une étude sur la description du transport de masse diffusif et convectif dans un réacteur biocatalytique biphasique à base de fibre creuse en s'intéressant à l'hydrolyse de l'oleuropeine. Ils ont montré que le diamètre de la membrane, son épaisseur et les conditions opératoires affectent largement l'efficacité du procédé.

L'originalité de nos travaux sur les membranes catalytiques réside dans la double approche matériaux et procédés. Alors que de nombreuses études n'utilisent la membrane que comme support de catalyseur dans un réacteur discontinu, nous essayons de décrire l'intégralité du procédé en production continu, de l'influence de la nature du réseau sur la taille des nanoparticules jusqu'à l'importance des paramètres de production. Cette approche multiéchelle et multidisciplinaire est largement partagée par les équipes du thème Membranes du laboratoire.

9.4 Coopérations

Tous mes travaux de recherches depuis le DEA ont fait l'objet d'une coopération, qu'elle soit ponctuelle pour avancer sur un point précis de mes recherches ou décidée dès le début pour des projets aux interfaces. J'ai répertorié dans le tableau 10 la liste des coopérations engagées depuis mon arrivée au LGC. On y remarque que la plus part sont avec des laboratoires internationaux. S'ajoutent à ces collaborations avec le milieu académique d'autres collaborations avec le milieu industriel (ARKEMA, Polymem) sur la modification de membrane.

J'aimerais souligner ici la collaboration locale avec l'équipe de Montserrat Gomez du LHFA qui nous a permis de valoriser nos recherches sur les membranes catalytiques en proposant des réactions d'intérêts, modèles ou novatrices. Dans cette optique Montserrat Gomez m'a invité à rejoindre et à représenter le LGC au sein du nouveau réseau Catalyse à Toulouse.

Catalyse à Toulouse (C@T) est un réseau constitué par des laboratoires (CIRIMAT, LCC, LGC, LHFA, LISBP, LPCNO) placés sur le site de Toulouse qui travaillent dans le domaine de la Catalyse: homogène, hétérogène, nano-catalyse, biocatalyse... incluant des aspects de modélisation et de génie chimique. La vingtaine d'équipes qui forment le consortium C@T ont la vocation de donner visibilité à l'activité développée en Catalyse à Toulouse, de renforcer les liens entre les équipes de Toulouse, de promouvoir l'organisation de différents types de manifestations (Journées spécialisées, Congrès, Ecoles Thématiques...).

Nous collaborons avec deux laboratoires des États-Unis, soit pour comparer nos différentes approches de modification de surface (Michigan State University) soit pour compléter ou élargir le champ d'application de nos recherches (University of Boulder, Colorado). Ces deux laboratoires ont accueilli plusieurs fois nos doctorants.

Tableau 10 : Liste des coopérations depuis 2005

| Laboratoire | Thématique | Pays | Support |
|--|---|--------------|--|
| Merlin Bruening, Department of Chemistry, Michigan State University | Catalytic Hollow Fiber Membranes (2006- 2012) | USA | Programme d'échange PERMEANT- NSF Chemistry Division (Grant CHE 0616795) Bourse ATUPS |
| Jordi Macanas, Universitat Autònoma de Barcelona | Membrane catalytique (2006-2015) | Espagne | Beatriu de Pinos- Generalitat de Catalunya |
| Wiebe deVos University of Twente Science and Technology | Membrane et polyélectrolytes (2014-) | Pays- Bas | Erasmus Mundus Doctorate in Membrane Engineering (EUDIME) |
| Richard Noble (Boulder, Université du Colorado) | (2010-) | USA | AO Bisannuel du Conseil scientifique de l'université Paul Sabatier, Bourse ATUPS |
| Loredana De Bartolo Istituto per la Tecnologia delle Membrane | Membrane pour le biomedical (2016-) | Italie | Erasmus Mundus Doctorate in Membrane Engineering (EUDIME) |
| A.Irabien Universidad de Cantabria, Chemical and Biomolecular Engineering Department Santander | Membrane pour le captage du CO ₂ | Espagne | Doctorat Espagnol |
| Montserrat Gomez Laboratoire d'Hétérochimie fondamentale et appliquée (Toulouse) | Membrane catalytique (2010-) | France | AO Bisannuel du Conseil scientifique de l'université Paul Sabatier Bourse ATUPS |
| Clara Fournier Noel Laboratoire des IMRCP (Toulouse) | Membrane à empreinte moléculaire (2009-2012) | France | ATER |
| Barbara Susini INSERM, Toulouse | Membrane biomédicale (2014-) | France | Erasmus Mundus Doctorate in Membrane Engineering (EUDIME) |
| Polymem | Membrane (2010-) | France | OSEO |
| Arkema | Membrane (2010-) | France | OSEO |

10 Activités scientifiques annexes

Avant de m'intéresser à l'infiniment petit, j'ai commencé à m'intéresser à l'infiniment grand en qualité d'astronome amateur à l'observatoire astronomique amateur de Dax. D'abord simple contemplatif, je suis rapidement devenu animateur scientifique. J'ai ainsi commencé ma carrière d'enseignant dès l'âge de 16 ans en expliquant ce que je savais de l'univers à un public d'écoliers, de collégiens, de lycéens, de retraités, de vacanciers, de stagiaires, de curieux ou de personnes qui n'en avaient rien à faire. Cette expérience est à l'origine de ma vocation d'enseignant (et fut jugée plus tard de manière très positive par le comité d'évaluation de mon recrutement). Elle est aussi à l'origine de ma vocation scientifique lorsque de contemplatif, je souhaitais devenir actif dans la recherche astronomique. J'ai ainsi apporté mon humble petite pierre en réalisant des relevés astrométriques de pierres plus grosses, astéroïdes et comètes récemment découverts. Ces mesures amateurs, rendues possibles grâce à l'avènement de nouveaux capteurs CCD et l'automatisation de télescopes disponibles pour les amateurs, ont abouti à la découverte d'une comète, rêve de tout astronome amateur. Ainsi, le 8 mai 1997, je devenais le troisième être humain à observer la comète qui allait s'appeler 1997 J2 (Meunier-Dupouy). L'honneur de la découverte revient à Philippe Dupouy, autodidacte passionné qui est lui aussi en parti responsable de ma vocation scientifique. Découvrir, c'est bien, mais publier lorsqu'on est un humble amateur est une autre chose. C'est à ce niveau que j'ai participé à cette découverte, d'abord en effectuant la réduction astrométrique de la comète pour en déterminer la position et la luminosité exacte puis en persuadant Philippe Dupouy de contacter le Minor Planet Center de l'UAI à Harvard et en rédigeant en anglais le message relatant notre découverte et exposant nos mesures. Après des heures qui furent parmi les plus excitantes de ma vie, la circulaire n°6648 de l'International Astronomical Union confirmait la découverte. Il s'agissait de la première comète découverte par des astronomes amateurs en utilisant des capteurs CCD (Figure 59).

Au dernier colloque de membranes, un jeune doctorant qui venait de recevoir un prix pour ses travaux de thèse regrettait lors de son discours que le nombre adimensionnel qu'il avait proposé et dont il se sentait on ne peut plus fier ne porta pas encore son nom, ce en quoi il s'attira la foudre de l'assemblée pour son manque de modestie. J'aurai bien sur moi aussi à cette époque comme lui été flatté que cette comète ce nomme Dupouy-Lahitte, associant ainsi ces deux noms typiquement gascons pour l'éternité. Mais les règles de l'Union Astronomique Internationale (UAI) n'allaient pas dans ce sens. D'abord la primeur de la découverte revient à Michel Meunier qui a observé la comète 6 minutes avant nous, en région parisienne, et contacté l'UAI en premier. Ensuite la règle est de ne conserver qu'un seul nom de

découvreur par site d'observation et Philipe Dupouy est bien sur sans conteste de nous deux le découvreur de cette comète mais j'aime me considérer comme le catalyseur qui a rendu possible sa reconnaissance.

Cette découverte n'aurait jamais dû avoir lieu si Jean Muller, astronome professionnelle à l'observatoire du Mont Palomar (USA) avait attentivement analysé les données qu'elle avait collectées. Jean Muller a découvert le 3 mai une comète, 1997J1. C'est en observant cette comète afin de pouvoir déterminer avec plus de précisions ses paramètres orbitaux que Michel Meunier et Philippe Dupouy ont découvert 1997J2. En analysant de nouveau son cliché réalisé le 6 mai, Jean Muller se rendra compte que 1997J2 était présente dans le coin de son image. La première double découverte simultanée de deux comètes lui a ainsi échappé de peu ce qui fut pour moi une première leçon sur l'importance d'analyser de manières exhaustives ses données expérimentales.

Cette comète ne fut malheureusement pas visible à l'œil nu, sa luminosité équivalent à celle de la planète Pluton, soit 2000 fois moins lumineuse que la moins lumineuse des étoiles visible à l'œil nu.

Circular No. 6648

Central Bureau for Astronomical Telegrams
INTERNATIONAL ASTRONOMICAL UNION

Mailstop 18, Smithsonian Astrophysical Observatory, Cambridge, MA 02138, U.S.A.

URL <http://www.cbat.eps.harvard.edu/iauc/06600/06648.html>

COMET 1997 J2

Michel Meunier reports his discovery of a new comet on May 7.9 UT, only some 6' southwest of comet C/1997 J1, perhaps 0.5 mag brighter than C/1997 J1 but having a much slower motion. Additional observations, apparently an independent discovery, have also been reported by Philippe Dupouy and J. F. Lahitte.

1997 UT R.A. (2000) Decl. m1 Observer

May

7.91366 10 54 10.28 +73 53 08.6 14.0 Meunier

7.92087 10 54 09.88 +73 53 07.6 13.9 "

8.01956 10 54 04.71 +73 52 52.6 15.5 Dupouy

8.05955 10 54 02.69 +73 52 46.3 15.5 "

8.08126 10 54 01.62 +73 52 44.1 15.5 "

8.88024 10 53 23.25 +73 50 46.7 14.2 "

8.95490 10 53 19.28 +73 50 35.1 14.2 "

M. Meunier (Arbonne la Foret). 0.20-m f/6 reflector + CCD.

P. Dupouy and J. F. Lahitte (Observatoire de Dax). 0.20-m reflector + CCD.

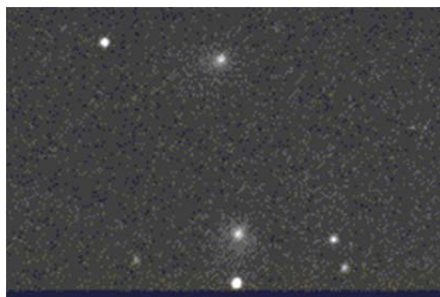


Figure 59 : Image CCD de la découverte de la comète 1997J2 (bas). On distingue en haut du cliché la comète 1997J1.

11 Curriculum vitae

| | |
|------------------------------|---|
| LAHITTE JEAN-FRANÇOIS | Docteur en Chimie et Physicochimie Des Matériaux Macromoléculaires |
| Maître de conférences | |

Formation

| | |
|--|----------------------------|
| 2002 : Doctorat en chimie et physicochimie des polymères | Université de Strasbourg I |
| 1998 : DEA Polymères option chimie | Université de Bordeaux I |
| 1997 : Maîtrise de chimie | Université de Bordeaux I |
| 1995 : Licence de chimie | Université de Bordeaux I |
| 1994 : DEUG A | Université de Bordeaux I |
| 1992 : Baccalauréat C | Lycée de Borda (Dax) |

Parcours Professionnel

| | |
|--------------------------|---|
| 01/02/2005 à ce jour | Enseignant chercheur (Maitre de conférences) à l'université Toulouse3 et au Laboratoire de Génie Chimique (UMR5503) |
| 01/12/2003 au 30/11/2004 | Ingénieur de recherche valorisation au laboratoire de Résonance Magnétique des Systèmes Biologiques et à l'Institut de la Matière Condensée de Bordeaux Synthèses de nanoparticules greffées en agents de contraste Valorisation de produits de contrastes IRM (Brevet CNRS) Direction : M-H. Delville ; J-M. Franconi |
| 01/11/2002 au 31/10/2003 | Chercheur post-doctoral pour la fondation de l'école nationale supérieure de chimie de Mulhouse en collaboration avec l'entreprise Shell Global Solution Modifications chimiques de matériaux élastomères Direction : G. Riess |
| 1999-2002 | Thèse de doctorat (MRE) à l'Institut Charles SADRON (UPR22 CNRS), Strasbourg, dans l'équipe "ingénierie macromoléculaire" Homopolymérisation et copolymérisation de macromonomères par catalyse de coordination. Synthèses et études physico-chimique Direction : P.J. Lutz ; F. Peruch |
| 01/10/1998 au 30/07/1999 | Service national au 17ième régiment d'artillerie de Biscarosse. Brigadier Chef en charge d'assurer la protection du Centre d'Essais des Landes. Médaille de bronze de la défense nationale |
| 1997-1998 | Stage de DEA au LCPO et au laboratoire des Matériaux Hybrides de l'ICMCB, Bordeaux Fonctionnalisation, synthèse et caractérisation de matériaux hybrides par le procédé Sol-Gel à base de SiO₂, de polysiloxane et de polysilazane Direction : E. Duguet ; A. Soum |
| 1997 (4 mois) | Stage de maîtrise aux Dérives Résiniques et Terpéniques, Castets Hydrogénation catalytique de résines phénoliques |

12 Encadrement doctoral et scientifique :

Encadrement post-doctoral

Javier Francisco Escudero Sanz : Elaboration de membrane par polymérisation de microémulsion (2005-2007)

Jorge Macanas : Elaboration de membrane catalytique, Bourse Beatriu de Pinós-Generalitat de Catalunya, (2008-2010)

Encadrement doctoral

Clélia Emin: Développement d'un procédé d'élimination des contaminants dans l'eau par contacteurs membranaires catalytiques (octobre 2010-novembre 2013)- Bourse MESR- direction 100% (dérogation d'HDR accordée par l'école doctorale MEGEP)

Thibaud Savart: Conception de membranes de technologie fibres creuses à base de polymères et/ou copolymères à blocs. (octobre 2009 - décembre 2013) Thèse incluse dans le projet industriel GENESIS (OSEO, ARKEMA, POLYMEM) codirection à 50 % avec J.-C Remigy

Berta Doménech: Conception de membrane catalytique à base de polymères sulfonés, Collaboration avec l'Université Autonome de Catalogne, encadrement (novembre 2013 – janvier 2014)

Shazia Ilyas : Sacrificial polyelectrolyte multilayers (PEMs) for easy membrane cleaning (octobre 2013- oct 2016) : codirection 25% (Co-tutelle avec l'Université de Twente –et l'université de Louvain, Erasmus Mundus Doctorate in Membrane Engineering (EUDIME))

Pritam Das: Artificial Membranes Tuning for Controlled Biological Cells Interactions (septembre 2015- septembre 2018) (Erasmus Mundus Doctorate in Membrane Engineering (EUDIME) , codirection à 50 % avec P. Bacchin

Melissa Lopez Vivero : codirection à 50% : Impact de la nature et de la structure des greffons sur les performances des membranes polymères catalytiques- Bourse MESR- codirection à 50 % avec J.-C Remigy

Membre du jury de thèse (examineur) de Sandrine Plumejeau , "Croissance de TiO₂ en surface de fibres de cellulose pour l'élaboration de filtres photocatalytiques", Institut Européen des membranes (Montpellier- 14 décembre 2016)

Examineur extérieur de la thèse Lucia Gomez Coma "Temperature effect on CO₂ recovery by membranes and ionic liquids", Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular – Universidad de Cantabria, en vue de l'obtention de la mention "International Doctorate » (octobre 2016)

Membre du comité de suivi de thèse de Tran Duc Trung, "Elaboration de membranes composites faiblement colmatantes polymère-TiO₂ ", Institut Européen des membranes (Montpellier – 2016-2019)

Encadrement dans le cadre du projet d'échange NSF – PERMEANT entre le LGC et l'Université du Michigan :

Seth Hogg (juillet 2009), **David Dotzauer** (juillet 2009), **Lu Ouyang** (juin 2006, novembre-décembre 2007) : Polyelectrolytes based catalytic membranes

Stages de recherche Master Recherche

Christelle Girona : Incorporation de nanoparticules de silice dans une membrane polymère (février-juillet 2006) Master 2 Recherche Génie des Procédés et de l'Environnement-Université Paul Sabatier Toulouse III

Yang Xi : Synthèse de membranes catalytiques (avril-juin 2010) (programme d'échange avec l'Université de Shanghai)

Remy Junqua: Modification d'une membrane en polypropylène pour l'incorporation de nanoparticules catalytiques, (octobre 2012-juillet 2013) Master 2 Recherche Génie des Procédés et de l'Environnement-Université Paul Sabatier Toulouse III

Ben Abed Mohamed: Conception d'une membrane electrocatalytique (octobre 2013-juillet 2014) Master 2 Recherche Génie des Procédés et de l'Environnement-Université Paul Sabatier Toulouse III

Endalkachew Mengistie: Conception of catalytic reactor (février 2014-juillet 2014), European Master in Membranes Engineering.

Djebali Nidhal: Conception d'une membrane conductrice (octobre 2014-juillet 2015) Master 2 Recherche Génie des Procédés et de l'Environnement-Université Paul Sabatier Toulouse III

Mariona Battestini : Réduction du biocolmatage par quorum quenching par greffage de poly(méthacrylate de vanilline) (septembre 2015- janvier 2016) – Echange Erasmus Université de Toulouse – Université de Barcelonne)

Elmedhi Chaiki: Conception d'une membrane conductrice à base de polyaniline (octobre 2015-juillet 2016) Master 2 Recherche Génie des Procédés et de l'Environnement-Université Paul Sabatier Toulouse III

Stage de Licence professionnelle

Héloïse UGO: Influence d'additif polymère sur l'incorporation de nanoparticule dans une membrane catalytique, (avril 2012-juillet 2012), Licence Professionnelle, IUTA Paul Sabatier

Responsabilités scientifiques :

Membre du comité scientifique et intervenant du Club CNRS Jeunes « Sciences et citoyens » du collège Pablo Picasso (Frouzins) (depuis 2010 à ce jour)

Membre du comité d'organisation du 1st Trans Pyrenean Meeting in Catalysis » (TrapCat 1) (Toulouse 13-14 octobre 2016)

Animateur du thème Membranes au Laboratoire de Génie Chimique

Rapporteur pour les journaux suivants : Langmuir, Journal Of Membrane Science, Catalysis Today, Industrial & Engineering Chemistry Research, Desalination, Nanoletter, European Physical Journal, Chemical Engineering Transactions, Applied Catalysis B: Environmental , Nanoletters, Solvent extraction and ion exchange, ACS Sustainable Chemistry & Engineering.

Membre du comité scientifique de NINE International Conference on Nanotechnology based Innovative Applications for the Environment, 20-23 March 2016, Rome, Italy

Autres activités et responsabilités :

Membre du CA (et président pour l'année 2011) de l'Atelier Interuniversitaire de Génie des Procédés (depuis 2010 à ce jour),

Membre du comité scientifique et intervenant du Club CNRS Jeunes « Sciences et citoyens » du collège Pablo Picasso (Frouzins) (depuis 2010 à ce jour)

Responsable des Travaux pratiques de Génie des procédés pour la formation Master professionnel en Physico Chimie des Procédés.

13 Enseignements

Il est peu de dire que l'enseignement occupe une partie importante des activités d'un enseignant-chercheur. Cet état des choses fut encore plus véridique au début de ma carrière ou je découvrais la discipline du génie chimique qui avait été entièrement absente de mon cursus universitaire, demandant de ma part un fort investissement. L'énergie déployée ne le fut pas en vain puisque j'ai gardé depuis cette période jusqu'à ce jour 80 % de ces matières dans mon service d'enseignement. Ce fut aussi une bonne occasion de comprendre la recherche et une partie du mode de pensée des chercheurs du laboratoire. Il m'est ainsi singulier de voir que les quelques lignes qui suivent, bien maigres par rapport au reste du manuscrit, reflètent en fait la moitié de mon activité.

Mes enseignements sont essentiellement réalisés dans la section 62 et au sein de la mention PPC (procédé physico-chimique) avec une large place accordée aux travaux pratiques, spécificité de cette formation, et dont j'ai assuré la responsabilité pour le M2ProPPC (2006-2015) et d'une partie du M1PPC. Depuis 2012, j'interviens dans le master Erasmus Mundus, EM3E (Erasmus Mundus Master in Membrane) dont je vais prendre la responsabilité en 2017. En adéquation avec ma formation et pour diversifier mes enseignements tout en rencontrant des enseignants-chercheurs hors du domaine du génie chimique, je suis intervenu en L1 pour diriger une UE de Chimie générale et intervient en L2 biochimie en enseignant les méthodes d'analyses spectroscopiques et L1 dans un UE multidisciplinaire ayant pour thème la lumière et les couleurs (Tableau 11).

Tableau 11 : Principaux enseignements

| Diplôme | Intitulé de l'enseignement | Type | Horaire HTD |
|-------------------------|---|-------------|------------------------|
| L1 CIMP | Cinétique chimique (de 2005 à 2007) | TP | 36 |
| L1 CBPS | Chimie Générale (2010-2011) | Cours,TD | 40 |
| L1 | Les gaz à effet de serre (2011-2014) | Cours | 3 |
| L1 | Lumière et Couleurs (depuis 2016) | TD | 14 |
| L2 Biochimie | Initiation à la spectroscopie (depuis 2005) | Cours,TD | 28 |
| LicencePro IUT A | Procédés membranaire (depuis 2006) | Cours,TD | 12 |
| | Génie des procédés | TP | 20 |
| M1PPC | Génie des procédés (depuis 2005) | TP | 54 |
| | Les polymères | Cours,TD,TP | 20 |
| M1 Erasmus Mundus | General Chemistry (depuis 2012) | Cours,TD | 12 |
| M2ProPPC | Coagulation et floculation (depuis 2007) | Cours,TD | 9 |
| | Cristallisation (depuis 2007) | Cours,TD | 12 |
| | Chimie de l'eau (depuis 2009) | Cours | 6 |
| | TP Génie des procédés : La séparation(depuis 2005) | TP | 40 |
| | Encadrement Projet industriel | | 5 |
| | Encadrement Stage industriel | | 6 |

14 Productions scientifiques

14.1 Publications dans des journaux à comités de lecture et actes de congrès:

Journaux à comités de lecture

1. Lahitte, J.-F., Peruch, F., Plentz-Meneghetti, S., Isel, F. and Lutz, P. J. Homo-and Copolymerization of ω -Functional Polystyrene Macromonomers via Coordination Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics* **203**, 2583–2589 (2002).
2. Lahitte, J.-F., Kaminsky, W., Stojkovic, O., Peruch, F. and Lutz, P. J. Homopolymerization of ω -Styryl-Polystyrene Macromonomers in the Presence of CpTiF₃/MAO. *Macromolecular rapid communications* **25**, 1010–1014 (2004).
3. Lahitte, J.-F., Plentz-Meneghetti, S., Peruch, F., Isel, F., Muller, R. and Lutz, P. J. Design of new styrene enriched polyethylenes via coordination copolymerization of ethylene with mono-or α , ω -difunctional polystyrene macromonomers. *Polymer* **47**, 1063–1072 (2006).
4. Lahitte, J.-F., Peruch, F., Isel, F. and Lutz, P.-J. Design of new poly (ethylene) based materials by coordination (co) polymerization of macromonomers with ethylene. *Polymers for advanced technologies* **17**, 621–624 (2006).
5. Sanz, F. J. E., Lahitte, J. F. and Remigy, J.-C. Membrane synthesis by microemulsion polymerisation stabilised by commercial non-ionic surfactants. *Desalination* **199**, 127–129 (2006).
6. Voisin, P., Ribot, E. J., Miraux, S., Bouzier-Sore, A.-K., Lahitte, J.-F., Bouchaud, V., Mornet, S., Thiaudiere, E., Franconi, J.-M., Raison, L. and others. Use of lanthanide-grafted inorganic nanoparticles as effective contrast agents for cellular uptake imaging. *Bioconjugate chemistry* **18**, 1053–1063 (2007).
7. Macanas, J., Ouyang, L., Bruening, M. L., Muñoz, M., Remigy, J.-C. and Lahitte, J.-F. Development of polymeric hollow fiber membranes containing catalytic metal nanoparticles. *Catalysis today* **156**, 181–186 (2010).
8. Ouyang, L., Dotzauer, D. M., Hogg, S. R., Macanás, J., Lahitte, J.-F. and Bruening, M. L. Catalytic hollow fiber membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolytes and metal nanoparticles. *Catalysis today* **156**, 100–106 (2010).
9. Medina-González, Y., Aimar, P., Lahitte, J.-F. and Remigy, J.-C. Towards green membranes: preparation of cellulose acetate ultrafiltration membranes using methyl lactate as a biosolvent. *International Journal of Sustainable Engineering* **4**, 75–83 (2011).
10. Hogg, S. R., Muthu, S., O'Callaghan, M., Lahitte, J.-F. and Bruening, M. L. Wet Air Oxidation of Formic Acid Using Nanoparticle-Modified Polysulfone Hollow Fibers as Gas–Liquid Contactors. *ACS applied materials & interfaces* **4**, 1440–

- 1448 (2012).
11. Kébir, N., Sabathié, N., Fournier-Noël, C., Fery-Forgues, S., Lahitte, J.-F. and Remigy, J.-C. Chemically modified polysulfones for molecular imprinting. Synthesis and complexation with a fluorescent model template. *Reactive and Functional Polymers* **73**, 531–539 (2013).
 12. Emin, C., Remigy, J.-C. and Lahitte, J.-F. Influence of UV grafting conditions and gel formation on the loading and stabilization of palladium nanoparticles in photografted polyethersulfone membrane for catalytic reactions. *Journal of Membrane Science* **455**, 55–63 (2014).
 13. Emin, C., Gu, Y., Remigy, J.-C. and Lahitte, J.-F. Polyethersulfone hollow fiber modified with poly (styrenesulfonate) and Pd nanoparticles for catalytic reaction. *The European Physical Journal Special Topics* **224**, 1843–1848 (2015).
 14. Gu, Y., Favier, I., Pradel, C., Gin, D. L., Lahitte, J.-F., Noble, R. D., Gómez, M. and Remigy, J.-C. High catalytic efficiency of palladium nanoparticles immobilized in a polymer membrane containing poly (ionic liquid) in Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. *Journal of Membrane Science* **492**, 331–339 (2015).
 15. Gomez-Coma, L., Garea, A., Rouch, J.-C., Savart, T., Lahitte, J.-F., Remigy, J.-C. and Irabien, A. Membrane modules for CO₂ capture based on PVDF hollow fibers with ionic liquids immobilized. *Journal of Membrane Science* **498**, 218–226 (2016).
 16. Gu, Y., Remigy, J.-C., Favier, I., Gómez, M., Noble, R. D. and Lahitte, J.-F. Membrane reactor based on hybrid nanomaterials for process intensification of catalytic hydrogenation reaction: an example of reduction of the environmental footprint of chemical synthesis from a batch to a continuous flow chemistry process. *Chemical Engineering Transactions* **47**, 367–372 (2016).
 17. Gu, Y., Bacchin, P., Lahitte, J.-F., Remigy, J.-C., Favier, I., Gómez, M., Gin, D. L. and Noble, R. D. Catalytic membrane reactor for Suzuki-Miyaura C–C cross-coupling: Explanation for its high efficiency via modeling. *AIChE Journal* **63**, 698–704 (2017).

Actes de congrès avec comité de lecture

1. Lutz, P., Breitling, F., Lahitte, J.-F., Peruch, F., Meneghetti, S. P. and Isel, F. Homo- and copolymerization of macromonomers via coordination polymerization, *Polymer Preprints*. 41(2), 1889–1890 (2000).
2. Lahitte, J.-F., Pelascini, F., Peruch, F., Meneghetti, S. P. and Lutz, P. J. Transition metal-based homopolymerisation of macromonomers. *Comptes Rendus Chimie* **5**, 225–234 (2002).
3. Peruch, F., Lahitte, J.-F., Isel, F. and Lutz, P. Homopolymerization of macromonomers via various polymerization processes: A critical review with new developments. in *Polymer Preprints*. 43(2), 140–141 (2002)
4. Peruch, F., Lahitte, J.-F., Isel, F. and Lutz, P. J. Macromonomers as well-defined

- building blocks in macromolecular engineering. in *Macromolecular Symposia* **183**, 159–164 (2002).
5. Lahitte, J.-F., Peruch, F., Isel, F. and Lutz, P. Homopolymerization of ω -allyl or ω -undecenyl polystyrene macromonomers via coordination polymerization. *Polymer Preprints* **44**, 46–47 (2003).
 6. Lahitte, J.-F., Peruch, F. and Lutz, J. Branching in poly (ethylene) s via VERSIPOL catalysts and macromonomers. *Polymer Preprints* **44**, 12–13 (2003).
 7. Lahitte, J.-F., Peruch, F., Isel, F. and Lutz, P. J. Macromonomers and coordination polymerization. in *Macromolecular Symposia* **213**, 253–264 (2004).
 8. Emin, C., Macanás de Benito, J. and Lahitte, J.-F. Incorporation de nanoparticules métalliques dans une membrane de filtration pour la réduction catalytique de composés organiques. in *Récents progrès en génie des procédés* (Société Française de Génie des Procédés (SFGP), 2011).
 9. Emin, C., Gu, Y., Remigy, J.-C. and Lahitte, J.-F. Réacteur membranaire catalytique appliqué à la dépollution d'effluents. *Récents Progrès en Génie des Procédés* 1–6 (2014).
 10. Gu, Y., Emin, C., Remigy, J.-C., Favier, I., Gómez, M., Noble, R. D., Gin, D. L., Macanas, J., Domènech, B. and Lahitte, J.-F. Hybrid catalytic membranes: tunable and versatile materials for fine chemistry applications. *Materials Today: Proceedings* **3**, 419–423 (2016).
 11. Das, P., Lahitte, J.-F., Remigy, J.-C., Garmy-Susini, B., Desclaux, S., Coetsier, C., De Bartolo, L. and Bacchin, P. Artificial membranes tuning for lymphatic wall repair. in *European Chapter Meeting of the Tissue Engineering and Regenerative Medicine International Society-TERMIS-EU 2016* p–101 (2016).

14.2 Communications des travaux de recherches dans des congrès internationaux

14.2.1 Présentations orales

2001

Copolymerization of olefins with macromonomers via coordination catalysis: a critical review with new developments.

F.Peruch, J.F. Lahitte, p.J. Lutz: Advances in polyolefins, SonomaUSA, 6-10/10/2001

Macromonomers: a tool for the synthesis of controlled architectures. Functional polymers

F.Peruch, J.F. Lahitte, P.J. Lutz, , Nijmegen, Pays-Bas, 1-4/03/2001

Macromonomers as well defined building blocks in macromolecular engineering

F.Peruch, J.F. Lahitte, P.J. Lutz: IUPAC International Symposium on ionic Polymerisation, Heraklion, Crete, Greece, 22-26/10/2001

2002

Homopolymerization of macromonomers via various polymerization processes: a critical review with new developments.

F.Peruch, J.F. Lahitte, F.Isel, P.J. Lutz: Controlled radical polymerization, Boston, USA, 18-23/08/2002

2003

Macromonomers and coordination polymerization

P.J. Lutz, J.F. Lahitte, F. Peruch, F.Isel : European Conference EUPOC 2003 on stereo-specific polymerization and stereoregular Polymers, Milan, 8-13/6/2003

Macromonomers and coordination polymerization

P.J. Lutz, J.F. Lahitte, F. Peruch, F.Isel : Advances in polyolefins 2003, Sonoma, Californie, USA, 5-8/10/2003

Branching in poly(ethylene)'s via Versipol catalyst and macromonomers

P.J. Lutz, J.F. Lahitte, F.Peruch, J.Kress: 2003 Fall National ACS Meeting, New York, USA, 12/9/2003

2004

(Co)polymerization of polystyrene macromonomers with titanium and palladium based complexes

J.F. Lahitte, F.Peruch, F.Isel, P.J. Lutz : Macro 2004 IUPAC, Paris, 4-9/7/2004

Recent advances in the design of branched architectures via macromonomers.

P.J. Lutz, F. Peruch, F. Isel, J.F. Lahitte: Intern. Workshop on branched polymers for performance, Williamsburg, Virginia, USA, 23-26/05/2004

Transition metal catalyzed synthesis of new carriers based on polyethylene/polystyrene. P.J. Lutz, F. Peruch, J.F. Lahitte, F.Isel: Polydays 2004, Berlin (Allemagne) 4-7/10/2004

2005

Coordination Homo (co-) polymerization of Macromonomers: a way to access New Materials.

P.J. Lutz, J.F. Lahitte, E.Catari, F. Peruch: Colloques sur les macromolécules de métaux de transition et caractérisation de polyoléfines, Hambourg, Allemagne, 10-12/10/2005

Design of new poly(ethylene) based materials by coordination (co)polymerization of macromonomers with ethylene

P.J. Lutz, J.F. Lahitte, F.Peruch, F.Isel: Polymers for advanced technologies, Budapest, Hongrie, 13-16/09/2005

From branched to hyperbranched polyolefins via Versipol™ catalysts and macromonomers

P.J. Lutz, J.F. Lahitte, F.Peruch, s. Meneghetti:, 1st Intern. Symposium on nanostructures and functional polymer-based materials and composites (Network of excellence), Dresden, Allemagne, 24-27/04/2005

2006

Lanthanide grafted metal oxide nanoparticles as effective contrast agents for cellular uptake imaging., Voisin P., Ribot E., Miraux S., Bouzier-Sore A.-K., Lahitte J.-F., Bouchaud V., Mornet S., Thiaudiere E., Franconi J.-M., Raison L., Labrugère C. and Delville M. H., 2nd FAME Summer School, (1-6 octobre 2006),Tenerife, Espagne.

Membrane synthesis by microemulsion polymerisation stabilised by commercial non-ionic surfactants, F.J. Escudero Sanz, J.-F. Lahitte, J.-C. Remigy, Euromembrane 2006, 24-28 septembre 2006, Taormina, Italie.

2007

Membrane synthesis by microemulsion polymerisation stabilised by commercial non-ionic surfactants, F.J. Escudero Sanz, J.-F. Lahitte, J.-C. Remigy, Associations in Solution for Function, Performance and Synthesis, July 22-26, 2007, Castelvecchio Pascoli (LU), Italie

2009

Preparation of catalytic hollow fiber membranes containing metal nanoparticles by two surface modification techniques, J. Macanás, L. Ouyang, M.L. Bruening, M. Muñoz, J-F. Lahitte, J-C. Remigy, Euromembrane 2009, 6-10, 2009, Montpellier, France.

Preparation of catalytic hollow fiber membranes containing metal nanoparticles by two surface modification techniques”, J. Macanás, L. Ouyang, M.L. Bruening, M. Muñoz, J-C. Remigy, J-F. Lahitte, 9th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, June 28th – July 2nd 2009, Lyon, France.

2011

Filtration membranes loaded with Metal Nanoparticles for catalytic reduction of organic compounds, C. Emin, J-C. Remigy, J-F. Lahitte, ICOM 2011, July 23 - 29, 2011, Amsterdam, Netherland

2012

Impact of UV graft polymerization on stabilized palladium nanoparticles for catalytic reactions, C. Emin, J-C. Remigy, J-F. Lahitte, Euromembranes 2012, September 23-27, 2012, Londres, UK

2013

Elaboration of metal nanoparticles loaded polymeric membrane for catalytic membrane reactor

C. Emin , J.-C Remigy, J.-F Lahitte, 11th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Porto, July 7th-11th 2013

2014

Nanocomposite :New materials for catalytic membranes development , Jorge Macanás, Berta Domènech, Maria Muñoz, Dmitri N. Muraviev, Jean-Christophe Remigy, Jean-François Lahitte, IX Ibero-American congress on membrane science and Technology, May 25-28, 2014. Santander, Spain

Composite membranes based on poly(ionic liquid) for CO₂ capture and catalytic membrane applications, Yingying Gu, Jean-Christophe Remigy, Jean-François Lahitte, Richard D. Noble, D.L. Gin, I. Favier, M. Gómez, P. Aimar, 2nd International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, June 29 – July 2, 2014, The Westin Harbour Castle, Toronto, Canada

Preparation of catalytic membranes loaded with palladium nanoparticles and their catalytic performance, Clélia Emin, Yingying Gu , Isabelle Favier, Montserrat Gómez, Richard D. Noble, Pierre Aimar, Jean-Christophe Remigy, Jean-François Lahitte, ICOM2014, July 20-25 2014, Suzhou, China

2015

Hybrid catalytic membranes: tunable and versatile materials for fine chemistry applications, Yingying Gu, Clélia Emin, Jean-Christophe Remigy, Isabelle Favier, Montserrat Gómez, Richard D. Noble, Jorge Macanás, Berta Domènech, Jean-François Lahitte, Advances in Functional Materials Stony Brook University, USA Mon, Jun 29 ~ Fri, Jul 3, 2015

Strategies for fabricating nanocomposite hybrid membrane for catalytic development, Yingying Gu, Clélia Emin, Jean-Christophe Remigy, Isabelle Favier, Montserrat Gómez, Richard D. Noble, Jorge Macanás, Berta Domènech, Jean-François Lahitte, Euromembrane 2015, September 06-10.2015, Aachen, Germany

2016

Hybrid nanomaterials applied as membrane reactor for process intensification: reduction of the environmental footprint of chemical synthesis processes, Gu Y., Remigy J.C., Favier I., Gomez M., Noble R.D., Lahitte J-F, NINE International Conference on Nanotechnology based Innovative Applications for the Environment, 20-23 March 2016, Rome, Italy

Pd-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling using a PdNPs-based catalytic membrane, M. López, M.Gómez, I.Favier, J.F. Lahitte, J.C. Remigy, 1st Trans Pyrenean Meeting in Catalysis, 12-14 october 2016, Toulouse, France.

Biomimetic membranes with antifouling properties, Clémence Coetsier, Samir Bkhait, Jean-François Lahitte, Christel Causserand, International workshop on MBR for the future: AnMBR/QQ MBR, November 3rd, 2016, Toulouse, France.

14.2.2 Présentations affichées

2009

Development of Hollow Fiber Membrane Reactors by Layer-by-Layer Adsorption of Polyelectrolytes and Metal Nanoparticles, Lu Ouyang, David Dotzauer, Jorge Macanas, Jean-Francois Lahitte, Merlin Bruening, Annual Meeting of the North American Membrane Society, June 20-24, 2009, Charleston, South Carolina, USA.

2012

UV induced membrane surface modification: Feasibility of CO₂ capture and catalytic nanoparticles stabilization, Clélia Emin , Yingying Gu , Isabelle Favier, Montserrat Gómez, Richard D. Noble, Pierre Aimar, Jean-Christophe Remigy, Jean-François Lahitte, Annual Meeting of the North American Membrane Society, Nams, 2012, New Orleans, USA

Impact of UV graft polymerization on stabilized palladium nanoparticles for catalytic reactions Emin Clélia, Remigy Jean-Christophe, Lahitte Jean-François, Euromembrane 2012, 23-27 sept. 2012, London, United Kingdom

14.3 Communications des travaux de recherches dans des rencontres ou congrès nationaux

14.3.1 Présentations orales

2003

Les métaux de transition: outils performants pour la synthèse de polymères à architecture complexe, F. Peruch, S. Plentz-Meneghetti, J.F. Lahitte, J. Kress, P.J. Lutz. JEPO 31, Bouvines, 21-26/09/2003

2007

Développement de procédés de fabrication de membranes nanostructurées et résistantes aux solvants, Jean-François Lahitte, Première rencontre nationale des Jeunes Chercheurs ANR – École Centrale de Nantes – 17 et 18 avril 2007

2010

Preparation of catalytic membrane reactors containing metal nanoparticles for nitrophenol reduction, Jean-François Lahitte, Journée Catalyse 2010, Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse, 24 Septembre 2010. Journées Catalyses

2012

Incorporation de nanoparticules métalliques dans une membrane de filtration pour la réduction catalytique de composés organiques, Clélia Emin, Jorge Macanás, Jean-François Lahitte, SFGP 2011, Lille, 29/11- 01/12 2012

2014

"Membranes polymères catalytiques: Influence de la structure du matériau sur l'incorporation de nanoparticules métalliques", Clélia Emin, Yingying Gu, Jean-Christophe Remigy, Jean-François Lahitte, Congrès Matériaux 2014, Montpellier, 24-28/11/2014

14.3.2 Présentations affichées

2000

"Homo- et copolymérisation de macromonomères en présence de catalyseurs de coordination", Congrès de la société française de chimie SFC2000, Rennes-France; F.

Breitling, J.- F. Lahitte, F. Peruch, S. Plentz Meneghetti, F. Isel, P. J. Lutz; 18-22.09.2000

“Homo- et copolymérisation de macromonomères en présence de catalyseurs de coordination”, Journée GFP'Est, Mulhouse-France J. F. Lahitte, F. Peruch, S. Plentz Meneghetti, F. Isel, P. J. Lutz; 23.06.2000

“Homo- et copolymérisation de macromonomères en présence de catalyseurs de coordination”, Workshop on controlled architectures and supramolecularity of polymers, European Polymer Federation, Paris; J. F. Lahitte, F. Peruch, S. Plentz Meneghetti, F. Isel, P. J. Lutz; 19-20.06.2000

2001

Novel Additions and Applications, Bordeaux; “Macromonomers: a tool for the synthesis of controlled architectures Ionic/Coordinated chain polymerizations”, A two-day conference in honor of Professor Michel Fontanille,.; F. Peruch, J.-F Lahitte, P. J. Lutz ; 22-23.02.2001

"Homo- et copolymérisation de macromonomères de polystyrène par catalyse de coordination", Journée GFP'Est, Nancy-France J.-F. Lahitte, F. Peruch, F. Isel, P. J. Lutz 04.07.2001

2009

Modifications chimiques de polysulfones pour la préparation de membranes imprimées (MIM) avec des molécules fluorescentes, SFC, journée grand sud ouest, Nasreddine Kébir, Nathalie Sabathié, Fabrice Azemar, Jean-François Lahitte, Jean-Christophe Remigy, Suzanne Fery-Forgues, Clara Fournier-Noël, Toulouse, 13/11/09

2014

Réacteur membranaire catalytique appliqué à la dépollution d'effluents, Clélia Emin, Yingying Gu, Jean-Christophe Remigy, Jean-François Lahitte, MEMPROV, Toulouse (9-11 avril 2014)

Membranes catalytiques contenant de nano-particules métalliques pour le traitement quaternaire des eaux usées, J. Macanás, B. Domènech, M. Muñoz, D.N. Muraviev F. Carrillo, J.-F. Lahitte, J.-C. Remigy, MEMPROV, Toulouse (9-11 avril 2014)

15 Références

1. Feynman, R. P. There's plenty of room at the bottom [data storage]. *Journal of Microelectromechanical Systems* **1**, 60–66 (1992).
2. Silicon-Nitrogen Heterocycles - Fink - 1966 - Angewandte Chemie International Edition - Wiley Online Library. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.196607601/full>. (Accessed: 16th January 2017)
3. Duguet, E., Schappacher, M. & Soum, A. New cyclodisilazane monomers. *Journal of Organometallic Chemistry* **458**, 9–12 (1993).
4. Kawaguchi, S., Akaie, K., Zuo-Ming, Z., Matusmoto, H. & Ito, K. Water Soluble Bottlebrushes. *Polymer Journal* **30**, 1004–1007 (1998).
5. Mecerreyes, D. *et al.* Ring-opening metathesis polymerization of new α -norbornenyl poly(ϵ -caprolactone) macromonomers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **37**, 2447–2455 (1999).
6. Heroguez, V., Gnanou, Y. & Fontanille, M. Novel Amphiphilic Architectures by Ring-Opening Metathesis Polymerization of Macromonomers. *Macromolecules* **30**, 4791–4798 (1997).
7. Lahitte, J.-F., Peruch, F., Plentz-Meneghetti, S., Isel, F. & Lutz, P. J. Homo-and Copolymerization of ω -Functional Polystyrene Macromonomers via Coordination Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics* **203**, 2583–2589 (2002).
8. Tsukahara, Y., Mizuno, K., Segawa, A. & Yamashita, Y. Study on the radical polymerization behavior of macromonomers. *Macromolecules* **22**, 1546–1552 (1989).
9. McNaught, A. D. & Wilkinson, A. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed (the "Gold Book")*. (Blackwell Scientific Publications, 1997).
10. Tyagi, P. *et al.* Dynamic Interactive Membranes with Pressure-Driven Tunable Porosity and Self-Healing Ability. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7166–7170 (2012).
11. Peinemann, K.-V., Nunes, S. & Technology, K. A. U. O. S. A. *Self-Assembled Block Copolymer Membrane*. (2010).
12. Goldstein, H., Lumma, W. & Rudzik, A. Contrast media for magnetic resonance Imaging. *Annual Reports in Medicinal Chemistry* **24**, 265–276 (1989).
13. Caravan, P., Ellison, J. J., McMurry, T. J. & Lauffer, R. B. Gadolinium (III) chelates as MRI contrast agents: structure, dynamics, and applications. *Chemical reviews* **99**, 2293–2352 (1999).

14. Raymond, K. N. & Pierre, V. C. Next generation, high relaxivity gadolinium MRI agents. *Bioconjugate chemistry* **16**, 3–8 (2005).
15. Nozawa, K. *et al.* Smart Control of Monodisperse Stöber Silica Particles: Effect of Reactant Addition Rate on Growth Process. *Langmuir* **21**, 1516–1523 (2005).
16. Ribot, E. J. *et al.* In vivo MR tracking of therapeutic microglia to a human glioma model. *NMR Biomed.* **24**, 1361–1368 (2011).
17. Pinho, S. L. C. *et al.* Lanthanide-DTPA grafted silica nanoparticles as bimodal-imaging contrast agents. *Biomaterials* **33**, 925–935 (2012).
18. Le, T. Q., Sez nec, H. & Delville, M.-H. Functionalized nanomaterials: their use as contrast agents in bioimaging: mono- and multimodal approaches. *Nanotechnology Reviews* **2**, 125–169 (2013).
19. Pieruschka, P. & Marcelja, S. Monte Carlo Simulation of Curvature-Elastic Interfaces. *Langmuir* **10**, 345–350 (1994).
20. Chieng, T. H., Gan, L. M., Chew, C. H., Ng, S. C. & Pey, K. L. Formation of microporous polymeric materials by microemulsion polymerization of methyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate. *Journal of applied polymer science* **60**, 1561–1568 (1996).
21. Liu, J., Teo, W. K., Chew, C. H. & Gan, L. M. Nanofiltration membranes prepared by direct microemulsion copolymerization using poly (ethylene oxide) macromonomer as a polymerizable surfactant. *Journal of applied polymer science* **77**, 2785–2794 (2000).
22. Wu, L., Wang, T. & Jiang, Z. Formation of AgCl nanoparticle in reverse microemulsion using polymerizable surfactant and the resulting copolymer hybrid membranes. *Journal of Membrane Science* **429**, 95–102 (2013).
23. Galiano, F. *et al.* A step forward to a more efficient wastewater treatment by membrane surface modification via polymerizable bicontinuous microemulsion. *Journal of Membrane Science* **482**, 103–114 (2015).
24. Cormack, P. A. & Mosbach, K. Molecular imprinting: recent developments and the road ahead. *Reactive and Functional Polymers* **41**, 115–124 (1999).
25. Shannon, M. A. *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* **452**, 301–310 (2008).

26. Wong, M. S. *et al.* Cleaner water using bimetallic nanoparticle catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **84**, 158–166 (2009).
27. Astruc, D., Lu, F. & Aranzaes, J. R. Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **44**, 7852–7872 (2005).
28. Xu, J., Dozier, A. & Bhattacharyya, D. Synthesis of nanoscale bimetallic particles in polyelectrolyte membrane matrix for reductive transformation of halogenated organic compounds. *Journal of Nanoparticle Research* **7**, 449–467 (2005).
29. Dotzauer, D. M., Dai, J., Sun, L. & Bruening, M. L. Catalytic membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolyte/metal nanoparticle films in porous supports. *Nano letters* **6**, 2268–2272 (2006).
30. Kettler, P. B. Platinum group metals in catalysis: fabrication of catalysts and catalyst precursors. *Organic process research & development* **7**, 342–354 (2003).
31. Buonomenna, M. G., Choi, S. H. & Drioli, E. Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* **5**, 26–34 (2010).
32. Diban, N., Aguayo, A. T., Bilbao, J., Urtiaga, A. & Ortiz, I. Membrane Reactors for in Situ Water Removal: A Review of Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 10342–10354 (2013).
33. Muraviev, D. N. *et al.* Cation-exchange membrane as nanoreactor: Intermatrix synthesis of platinum–copper core–shell nanoparticles. *Reactive and Functional Polymers* **67**, 1612–1621 (2007).
34. Westermann, T. & Melin, T. Flow-through catalytic membrane reactors—principles and applications. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **48**, 17–28 (2009).
35. Ozdemir, S. S., Buonomenna, M. G. & Drioli, E. Catalytic polymeric membranes: preparation and application. *Applied Catalysis A: General* **307**, 167–183 (2006).
36. Miachon, S. & Dalmon, J.-A. Catalysis in membrane reactors: what about the catalyst? *Topics in catalysis* **29**, 59–65 (2004).

37. Gu, Y. *et al.* High catalytic efficiency of palladium nanoparticles immobilized in a polymer membrane containing poly (ionic liquid) in Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. *Journal of Membrane Science* **492**, 331–339 (2015).
38. Lüdtke, K., Peinemann, K.-V., Kasche, V. & Behling, R.-D. Nitrate removal of drinking water by means of catalytically active membranes. *Journal of membrane science* **151**, 3–11 (1998).
39. Li, M. & Chen, G. Revisiting catalytic model reaction p-nitrophenol/NaBH₄ using metallic nanoparticles coated on polymeric spheres. *Nanoscale* **5**, 11919–11927 (2013).
40. Liu, Y., Li, M. & Chen, G. A new type of raspberry-like polymer composite sub-microspheres with tunable gold nanoparticles coverage and their enhanced catalytic properties. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 930–937 (2013).
41. Gröschel, L. *et al.* Hydrogenation of propyne in palladium-containing polyacrylic acid membranes and its characterization. *Industrial & engineering chemistry research* **44**, 9064–9070 (2005).
42. Schmidt, A., Haidar, R. & Schomäcker, R. Selectivity of partial hydrogenation reactions performed in a pore-through-flow catalytic membrane reactor. *Catalysis today* **104**, 305–312 (2005).
43. Ceia, T. F. *et al.* PVA composite catalytic membranes for hyacinth flavour synthesis in a pervaporation membrane reactor. *Catalysis Today* **236**, 98–107 (2014).
44. Wang, J., Guo, H., Yang, Z., Mei, Y. & Tang, C. Y. Gravity-driven catalytic nanofibrous membranes prepared using a green template. *Journal of Membrane Science* **525**, 298–303 (2017).
45. Singh, D., Rezac, M. E. & Pfromm, P. H. Partial hydrogenation of soybean oil using metal-decorated integral-asymmetric polymer membranes: Effects of morphology and membrane properties. *Journal of Membrane Science* **348**, 99–108 (2010).
46. Meyer, D. E., Wood, K., Bachas, L. G. & Bhattacharyya, D. Degradation of chlorinated organics by membrane-immobilized nanosized metals. *Environmental progress* **23**, 232–242 (2004).
47. Xu, J. & Bhattacharyya, D. Fe/Pd nanoparticle immobilization in microfiltration membrane pores: Synthesis, characterization, and application in the dechlorination of polychlorinated biphenyls. *Industrial & engineering chemistry research* **46**, 2348–2359 (2007).

48. Xu, J. & Bhattacharyya, D. Modeling of Fe/Pd nanoparticle-based functionalized membrane reactor for PCB dechlorination at room temperature. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 9133–9144 (2008).
49. Smuleac, V., Varma, R., Sikdar, S. & Bhattacharyya, D. Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics. *Journal of membrane science* **379**, 131–137 (2011).
50. Hilke, R. *et al.* Block copolymer hollow fiber membranes with catalytic activity and pH-response. *ACS applied materials & interfaces* **5**, 7001–7006 (2013).
51. Villalobos, L. F., Xie, Y., Nunes, S. P. & Peinemann, K.-V. Polymer and Membrane Design for Low Temperature Catalytic Reactions. *Macromolecular rapid communications* (2016).
52. Villalobos, L. F., Neelakanda, P., Karunakaran, M., Cha, D. & Peinemann, K.-V. Poly-thiosemicarbazide/gold nanoparticles catalytic membrane: in-situ growth of well-dispersed, uniform and stable gold nanoparticles in a polymeric membrane. *Catalysis Today* **236**, 92–97 (2014).
53. Volkov, V. V. *et al.* Adlayers of palladium particles and their aggregates on porous polypropylene hollow fiber membranes as hydrogenization contractors/reactors. *Advances in colloid and interface science* **164**, 144–155 (2011).
54. Faria, V. W. *et al.* Palladium nanoparticles supported in a polymeric membrane: an efficient phosphine-free ‘green’ catalyst for Suzuki–Miyaura reactions in water. *RSC Adv.* **4**, 13446–13452 (2014).
55. Wang, Z. *et al.* Preparation and catalytic property of PVDF composite membrane with polymeric spheres decorated by Pd nanoparticles in membrane pores. *Journal of Membrane Science* **496**, 95–107 (2015).
56. Shi, W., Li, H., Su, Y. & Liu, J. Biodiesel Production by Quaternized Polysulfone Membrane: Experimental and Kinetics Model. *Energy Procedia* **104**, 402–406 (2016).
57. Lee, J. K., Song, I. K. & Lee, W. Y. Methyl tert-butyl ether decomposition over heteropoly acid catalyst in a cellulose acetate membrane reactor. *Catalysis letters* **29**, 241–248 (1994).

58. Gao, H. *et al.* Catalytic polymeric hollow-fiber reactors for the selective hydrogenation of conjugated dienes. *Journal of membrane science* **106**, 213–219 (1995).
59. Fritsch, D. & Peinemann, K.-V. Catalysis with homogeneous membranes loaded with nanoscale metallic clusters and their preparation. *Catalysis today* **25**, 277–283 (1995).
60. Liu, C. *et al.* Selective hydrogenation of propadiene and propyne in propene with catalytic polymeric hollow-fiber reactor. *Journal of membrane science* **137**, 139–144 (1997).
61. Ciebien, J. F., Cohen, R. E. & Duran, A. Catalytic properties of palladium nanoclusters synthesized within diblock copolymer films: hydrogenation of ethylene and propylene. *Supramolecular Science* **5**, 31–39 (1998).
62. Choi, J. S., Song, I. K. & Lee, W. Y. Performance of shell and tube-type membrane reactors equipped with heteropolyacid-polymer composite catalytic membranes. *Catalysis today* **67**, 237–245 (2001).
63. Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A. & Di Felice, R. Polymeric and ceramic membranes in three-phase catalytic membrane reactors for the hydrogenation of methylenecyclohexane. *Desalination* **144**, 411–416 (2002).
64. Fritsch, D., Kuhr, K., Mackenzie, K. & Kopinke, F.-D. Hydrodechlorination of chloroorganic compounds in ground water by palladium catalysts: part 1. Development of polymer-based catalysts and membrane reactor tests. *Catalysis Today* **82**, 105–118 (2003).
65. Ilinich, O. M., Gribov, E. N. & Simonov, P. A. Water denitrification over catalytic membranes: hydrogen spillover and catalytic activity of macroporous membranes loaded with Pd and Cu. *Catalysis today* **82**, 49–56 (2003).
66. Fritsch, D., Randjelovic, I. & Keil, F. Application of a forced-flow catalytic membrane reactor for the dimerisation of isobutene. *Catalysis today* **98**, 295–308 (2004).
67. Brandão, L., Madeira, L. M. & Mendes, A. M. Propyne hydrogenation in a continuous polymeric catalytic membrane reactor. *Chemical Engineering Science* **62**, 6768–6776 (2007).
68. van der Vaart, R. *et al.* Preparation and characterisation of palladium-loaded polypropylene porous hollow fibre membranes for hydrogenation of dissolved oxygen in water. *Journal of Membrane Science* **299**, 38–44 (2007).

69. Peirano, F., Vincent, T., Quignard, F., Robitzer, M. & Guibal, E. Palladium supported on chitosan hollow fiber for nitrotoluene hydrogenation. *Journal of Membrane Science* **329**, 30–45 (2009).
70. Soukup, K. *et al.* Noble metal catalysts supported on nanofibrous polymeric membranes for environmental applications. *Catalysis Today* **236, Part A**, 3–11 (2014).
71. Nour, M. *et al.* Silver nanoparticle/PDMS nanocomposite catalytic membranes for H₂S gas removal. *Journal of Membrane Science* **470**, 346–355 (2014).
72. Yao, L. *et al.* Self-assembly of rare-earth Anderson polyoxometalates on the surface of imide polymeric hollow fiber membranes potentially for organic pollutant degradation. *Separation and Purification Technology* **151**, 155–164 (2015).
73. Parton, R. F. *et al.* Membrane occluded catalysts: a higher order mimic with improved performance. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **113**, 283–292 (1996).
74. Knops-Gerrits, P. P., Vankelecom, I. F. J., Beatse, E. & Jacobs, P. A. Epoxidation of olefines with PDMS membranes containing zeolite occluded manganese diimine complexes. *Catalysis today* **32**, 63–70 (1996).
75. Vankelecom, I. F., Moens, N. M., Vercruysse, K. A., Parton, R. F. & Jacobs, P. A. PDMS occluded Ti-MCM-41 as an improved olefin epoxidation catalyst. *Studies in Surface Science and Catalysis* **108**, 437–444 (1997).
76. Castanheiro, J. E., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., Oliveira, R. & Vital, J. Hydration of α -pinene over molybdophosphoric acid immobilized in hydrophobically modified PVA membranes. *Catalysis today* **104**, 296–304 (2005).
77. Vital, J., Ramos, A. M., Silva, I. F., Valente, H. & Castanheiro, J. E. Hydration of α -pinene over zeolites and activated carbons dispersed in polymeric membranes. *Catalysis today* **56**, 167–172 (2000).
78. Langhendries, G., Baron, G. V., Vankelecom, I. F., Parton, R. F. & Jacobs, P. A. Selective hydrocarbon oxidation using a liquid-phase catalytic membrane reactor. *Catalysis today* **56**, 131–135 (2000).

79. Gotardo, M. C. *et al.* Polymeric membranes: the role this support plays in the reactivity of the different generations of metalloporphyrins. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **229**, 137–143 (2005).
80. Ke, J.-H., Kumar, A. S., Sue, J.-W., Venkatesan, S. & Zen, J.-M. Catalysis and characterization of a rugged lead ruthenate pyrochlore membrane catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **233**, 111–120 (2005).
81. Buonomenna, M. G. *et al.* Ti (IV)/trialkanolamine catalytic polymeric membranes: Preparation, characterization, and use in oxygen transfer reactions. *Journal of Catalysis* **238**, 221–231 (2006).
82. Buonomenna, M. G. *et al.* New ruthenium porphyrin polymeric membranes: Preparation and characterization. *Applied Catalysis A: General* **335**, 37–45 (2008).
83. Molinari, R. & Poerio, T. Preparation, characterisation and testing of catalytic polymeric membranes in the oxidation of benzene to phenol. *Applied Catalysis A: General* **358**, 119–128 (2009).
84. Domènech, B., Muñoz, M., Muraviev, D. N. & Macanás, J. Catalytic membranes with palladium nanoparticles: From tailored polymer to catalytic applications. *Catalysis Today* **193**, 158–164 (2012).
85. Liguori, F., Barbaro, P., Giordano, C. & Sawa, H. Partial hydrogenation reactions over Pd-containing hybrid inorganic/polymeric catalytic membranes. *Applied Catalysis A: General* **459**, 81–88 (2013).
86. Wang, H., Dong, Z. & Na, C. Hierarchical Carbon Nanotube Membrane-Supported Gold Nanoparticles for Rapid Catalytic Reduction of p-Nitrophenol. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **1**, 746–752 (2013).
87. Jia, Z., Zhen, T. & Zhang, X. Application of phase-transfer catalytic membrane reactor in liquid–liquid nucleophilic substitution reaction: Effects of operating parameters. *Journal of Membrane Science* **454**, 316–321 (2014).
88. Chen, Y., Shi, Y., Liu, X. & Zhang, Y. Preparation of polyvinylidene fluoride–nickel hollow fiber catalytic membranes for hydrogen generation from sodium borohydride. *Fuel* **140**, 685–692 (2015).

89. Zhang, Y., Wang, Q., Ye, W., Li, J. & Wang, C. Pd micro-nanoparticles electrodeposited on graphene/polyimide membrane for electrocatalytic oxidation of formic acid. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **25**, 2986–2993 (2015).
90. Seyed Dorraji, M. S. *et al.* Fenton-like catalytic activity of wet-spun chitosan hollow fibers loaded with Fe₃O₄ nanoparticles: Batch and continuous flow investigations. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **398**, 353–357 (2015).
91. Mashentseva, A., Borgekov, D., Kislitsin, S., Zdorovets, M. & Migunova, A. Comparative catalytic activity of PET track-etched membranes with embedded silver and gold nanotubes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **365, Part A**, 70–74 (2015).
92. He, B., Shao, Y., Liang, M., Li, J. & Cheng, Y. Biodiesel production from soybean oil by guanidinylated chitosan. *Fuel* **159**, 33–39 (2015).
93. Fayyazi, F., Ahmadi Feijani, E. & Mahdavi, H. Chemically modified polysulfone membrane containing palladium nanoparticles: Preparation, characterization and application as an efficient catalytic membrane for Suzuki reaction. *Chemical Engineering Science* **134**, 549–554 (2015).
94. Alpatova, A., Meshref, M., McPhedran, K. N. & Gamal El-Din, M. Composite polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane impregnated with Fe₂O₃ nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes for catalytic degradation of organic contaminants. *Journal of Membrane Science* **490**, 227–235 (2015).
95. Seto, H. *et al.* Membrane reactor immobilized with palladium-loaded polymer nanogel for continuous-flow Suzuki coupling reaction. *AIChE J.* **61**, 582–589 (2015).
96. Yao, L., Zhang, L., Wang, R., Chou, S. & Dong, Z. A new integrated approach for dye removal from wastewater by polyoxometalates functionalized membranes. *Journal of Hazardous Materials* **301**, 462–470 (2016).
97. Petrova, I. V., Anokhina, T. S., Borisov, R. S., Volkov, V. V. & Yaroslavl'tsev, A. B. Removal of trichloroethylene from water in the catalytic membrane reactor. *Catalysis Today* **268**, 150–155 (2016).

98. Chen, X. *et al.* Combining catalysis and separation on a PVDF/Ag composite membrane allows timely separation of products during reaction process. *Chemical Engineering Journal* **295**, 518–529 (2016).
99. Choi, G. H. *et al.* Ag Nanoparticle/Polydopamine-Coated Inverse Opals as Highly Efficient Catalytic Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 3250–3257 (2016).
100. Liu, K. *et al.* Noncrystalline nickel phosphide decorated poly(vinyl alcohol-co-ethylene) nanofibrous membrane for catalytic hydrogenation of p-nitrophenol. *Applied Catalysis B: Environmental* **196**, 223–231 (2016).
101. Ma, S. *et al.* Facile preparation of a silver nanoparticles-containing membrane with an enhanced catalysis and separation. *Applied Catalysis A: General* **536**, 35–44 (2017).
102. Xu, L. *et al.* A novel poly(vinylidene fluoride) composite membrane for catalysis and separation. *Polym Eng Sci* n/a-n/a (2017). doi:10.1002/pen.24542
103. Chappa, S., Mhatre, A. M., Adya, V. C. & Pandey, A. K. Egg-shell membrane mimicking synthetic polymer membrane supported palladium nanoparticles for catalyzing reduction of uranyl(VI) ions. *Applied Catalysis B: Environmental* **203**, 53–64 (2017).
104. Wan, H., Briot, N. J., Saad, A., Ormsbee, L. & Bhattacharyya, D. Pore functionalized PVDF membranes with in-situ synthesized metal nanoparticles: Material characterization, and toxic organic degradation. *Journal of Membrane Science* **530**, 147–157 (2017).
105. Bengtson, G., Scheel, H., Theis, J. & Fritsch, D. Catalytic membrane reactor to simultaneously concentrate and react organics. *Chemical Engineering Journal* **85**, 303–311 (2002).
106. Nguyen, Q. T., M'Bareck, C. O., David, M. O., Métayer, M. & Alexandre, S. Ion-exchange membranes made of semi-interpenetrating polymer networks, used for pervaporation-assisted esterification and ion transport. *Mat Res Innovat* **7**, 212–219 (2003).
107. Figueiredo, K. C. de S., Figueiredo, de S., Cecilia, K., Salim, V. M. M. & Borges, C. P. Synthesis and characterization of a catalytic membrane for pervaporation-assisted esterification reactors. *Catalysis Today* **133–135**, 809–814
108. Zhang, W. *et al.* Enhancement of esterification conversion using novel composite catalytically active pervaporation membranes. *Journal of Membrane Science* **451**, 285–292 (2014).

109. Molinari, R., Pirillo, F., Falco, M., Loddo, V. & Palmisano, L. Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **43**, 1103–1114 (2004).
110. Damodar, R. A., You, S.-J. & Chou, H.-H. Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes. *Journal of Hazardous Materials* **172**, 1321–1328 (2009).
111. Song, H., Shao, J., He, Y., Liu, B. & Zhong, X. Natural organic matter removal and flux decline with PEG–TiO₂-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis. *Journal of Membrane Science* **405–406**, 48–56 (2012).
112. Ngang, H. P., Ooi, B. S., Ahmad, A. L. & Lai, S. O. Preparation of PVDF–TiO₂ mixed-matrix membrane and its evaluation on dye adsorption and UV-cleaning properties. *Chemical Engineering Journal* **197**, 359–367 (2012).
113. Song, H., Shao, J., Wang, J. & Zhong, X. The removal of natural organic matter with LiCl–TiO₂-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis. *Desalination* **344**, 412–421 (2014).
114. Méricq, J.-P., Mendret, J., Brosillon, S. & Faur, C. High performance PVDF-TiO₂ membranes for water treatment. *Chemical Engineering Science* **123**, 283–291 (2015).
115. Li, N. *et al.* Precisely-controlled modification of PVDF membranes with 3D TiO₂/ZnO nanolayer: enhanced anti-fouling performance by changing hydrophilicity and photocatalysis under visible light irradiation. *Journal of Membrane Science* **528**, 359–368 (2017).
116. Akbari, A., Desclaux, S., Rouch, J.-C. & Remigy, J.-C. Application of nanofiltration hollow fibre membranes, developed by photografting, to treatment of anionic dye solutions. *Journal of membrane science* **297**, 243–252 (2007).
117. Decher, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. *science* **277**, 1232–1237 (1997).
118. Domènech, B., Muñoz, M., Muraviev, D. N. & Macanás, J. Polymer-stabilized palladium nanoparticles for catalytic membranes: ad hoc polymer fabrication. *Nanoscale Res Lett* **6**, 406 (2011).

119. Ruiz, P. *et al.* Intermatrix synthesis of polymer stabilized inorganic nanocatalyst with maximum accessibility for reactants. *Dalton transactions* **39**, 1751–1757 (2010).
120. Alonso, A. *et al.* Donnan-exclusion-driven distribution of catalytic ferromagnetic nanoparticles synthesized in polymeric fibers. *Dalton Transactions* **39**, 2579–2586 (2010).
121. Sahiner, N., Ozay, H., Ozay, O. & Aktas, N. A soft hydrogel reactor for cobalt nanoparticle preparation and use in the reduction of nitrophenols. *Applied Catalysis B: Environmental* **101**, 137–143 (2010).
122. Arora, S., Kapoor, P. & Singla, M. L. Catalytic studies of palladium nanoparticles immobilized on alumina synthesized by a simple physical precipitation method. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **99**, 157–165 (2010).
123. Nagy, E. Diffusive Plus Convective Mass Transport Through Catalytic Membrane Layer with Dispersed Nanometer-Sized Catalyst,. *Int. J. Compos. Mater.* 79–91 (2012).
124. Hogg, S. R., Muthu, S., O’Callaghan, M., Lahitte, J.-F. & Bruening, M. L. Wet Air Oxidation of Formic Acid Using Nanoparticle-Modified Polysulfone Hollow Fibers as Gas–Liquid Contactors. *ACS applied materials & interfaces* **4**, 1440–1448 (2012).
125. Marchetti, P., Jimenez Solomon, M. F., Szekely, G. & Livingston, A. G. Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review. *Chem. Rev.* **114**, 10735–10806 (2014).
126. Tsarevsky, N. V. & Matyjaszewski, K. ‘Green’ Atom Transfer Radical Polymerization: From Process Design to Preparation of Well-Defined Environmentally Friendly Polymeric Materials. *Chem. Rev.* **107**, 2270–2299 (2007).
127. Moad, G., Rizzardo, E. & Thang, S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process. *Aust. J. Chem.* **58**, 379–410 (2005).
128. Matyjaszewski, K. & Tsarevsky, N. V. Macromolecular Engineering by Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 6513–6533 (2014).
129. Chen, M., Zhong, M. & Johnson, J. A. Light-Controlled Radical Polymerization: Mechanisms, Methods, and Applications. *Chem. Rev.* **116**, 10167–10211 (2016).

130. Friebe, A. & Ulbricht, M. Controlled Pore Functionalization of Poly(ethylene terephthalate) Track-Etched Membranes via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Langmuir* **23**, 10316–10322 (2007).
131. Gajda, M. & Ulbricht, M. Capillary pore membranes with grafted diblock copolymers showing reversibly changing ultrafiltration properties with independent response to ions and temperature. *Journal of Membrane Science* **514**, 510–517 (2016).
132. Ran, J., Wu, L., Zhang, Z. & Xu, T. Atom transfer radical polymerization (ATRP): A versatile and forceful tool for functional membranes. *Progress in Polymer Science* **39**, 124–144 (2014).
133. Sohn, Y., Huang, W. & Taghipour, F. Recent progress and perspectives in the photocatalytic CO₂ reduction of Ti-oxide-based nanomaterials. *Applied Surface Science* **396**, 1696–1711 (2017).
134. Clark, J. H. & Tavener, S. J. Alternative solvents: shades of green. *Organic process research & development* **11**, 149–155 (2007).
135. Stouten, S. C., Noël, T., Wang, Q. & Hessel, V. Catalyst retention in continuous flow with supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **83**, 26–32 (2014).
136. Leeke, G. A. *et al.* Continuous-flow Suzuki-Miyaura reaction in supercritical carbon dioxide. *Organic process research & development* **11**, 144–148 (2007).
137. Weiss, E., Groenen Serrano, K. & Savall, A. A comparison study of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide. *J. Applied Electrochem* 329–337 (2008).
138. Flox, C., Brillas, E., Savall, A. & Groenen Serrano, K. Kinetic study of the electrochemical mineralization of m-cresol on a boron-doped diamond anode. *Current Organic Chemistry* 1960–1966 (2012).
139. Groenen Serrano, K., Weiss, E. & Savall, A. Role of hydroxyl radicals during the competitive electrooxidation of organic compounds on a boron-doped diamond anode. *Electrocatalysis* 346–352 (2013).
140. Kalia, V. C. Quorum sensing inhibitors: an overview. *Biotechnology advances* **31**, 224–245 (2013).

141. Kappachery, S., Paul, D., Yoon, J. & Kweon, J. H. Vanillin, a potential agent to prevent biofouling of reverse osmosis membrane. *Biofouling* **26**, 667–672 (2010).
142. Choo, J. H., Rukayadi, Y. & Hwang, J.-K. Inhibition of bacterial quorum sensing by vanilla extract. *Letters in Applied Microbiology* **42**, 637–641 (2006).
143. Zhang, H., Yong, X., Zhou, J., Deng, J. & Wu, Y. Biomass Vanillin-Derived Polymeric Microspheres Containing Functional Aldehyde Groups: Preparation, Characterization, and Application as Adsorbent. *ACS applied materials & interfaces* **8**, 2753–2763 (2016).
144. Marty, A., Causserand, C., Roques, C. & Bacchin, P. Impact of tortuous flow on bacteria streamer development in microfluidic system during filtration. *Biomicrofluidics* **8**, (2014).
145. Ilyas, S. Multifunctional weak polyelectrolyte multilayers for membrane applications. (Universiteit Twente, 2017).
146. Downie, L., Sasi, A. & Malhotra, A. Congenital chylothorax: associations and neonatal outcomes. *Journal of paediatrics and child health* **50**, 234–238 (2014).
147. Nakashima, S. *et al.* [Five cases of chylothorax following esophageal carcinoma resection cured by lipiodol lymphangiography]. *Gan to kagaku ryoho. Cancer & chemotherapy* **40**, 2161–2163 (2013).
148. Krasteva, N. *et al.* Membranes for biohybrid liver support systems—investigations on hepatocyte attachment, morphology and growth. *Biomaterials* **23**, 2467–2478 (2002).
149. Dufresne, M. *et al.* Human hepatic cell behavior on polysulfone membrane with double porosity level. *Journal of membrane science* **428**, 454–461 (2013).
150. L’ultrafiltration de l’eau par fibres creuses - une aventure toulousaine (4min) - YouTube. Available at: <https://www.youtube.com/>. (Accessed: 17th January 2017)
151. Bessiere, Y., Abidine, N. & Bacchin, P. Low fouling conditions in dead-end filtration: Evidence for a critical filtered volume and interpretation using critical osmotic pressure. *Journal of Membrane Science* **264**, 37–47 (2005).
152. Benavente, L. *et al.* FTIR mapping as a simple and powerful approach to study membrane coating and fouling. *Journal of Membrane Science* **520**, 477–489 (2016).

153. Lan, Y., Groenen-Serrano, K., Coetsier, C. & Causserand, C. Fouling control using critical, threshold and limiting fluxes concepts for cross-flow NF of a complex matrix: Membrane BioReactor effluent. *Journal of Membrane Science* **524**, 288–298 (2017).
154. Gomez-Coma, L. *et al.* Membrane modules for CO₂ capture based on PVDF hollow fibers with ionic liquids immobilized. *Journal of Membrane Science* **498**, 218–226 (2016).
155. Pellegrin, B. *et al.* Multi-scale analysis of hypochlorite induced PES/PVP ultrafiltration membranes degradation. *Journal of Membrane Science* **447**, 287–296 (2013).
156. Fuoco, A., Galier, S., Roux-de Balmann, H. & De Luca, G. Correlation between macroscopic sugar transfer and nanoscale interactions in cation exchange membranes. *Journal of Membrane Science* **493**, 311–320 (2015).
157. Galileo Galilei. *Dialogo di Galileo Galilei Dialogo di Galileo Galilei Linceo Matematico Sopraordinario dello Studio di Pisa e Filosofo, e Matematico primario del Serenissimo Gr. Duca di Toscana : Doue ne i congressi di quattro giornate si discorre sopra i due massimi sistemi del mondo tolemaico, e copernicano ; proponendo indeterminatamente le ragioni filosofiche, e naturali tanto per l'vna, quanto per l'altra parte.* (1632).
158. Davenport, D. M., Gui, M., Ormsbee, L. R. & Bhattacharyya, D. Development of PVDF Membrane Nanocomposites via Various Functionalization Approaches for Environmental Applications. *Polymers* **8**, 32 (2016).
159. Hernández, S., Lei, S., Rong, W., Ormsbee, L. & Bhattacharyya, D. Functionalization of Flat Sheet and Hollow Fiber Microfiltration Membranes for Water Applications. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **4**, 907–918 (2016).

16 Abréviations

| | |
|----------|--|
| 4-AP | 4-aminophénol |
| 4-NP | 4-nitrophénol |
| AA | Acide acrylique |
| APM | methacrylamide hydrochloride |
| ATG | analyse thermogravimétrique |
| BIS | N,N -methylenebisacrylamide |
| BuLi | Butyllithium |
| DADMAC | Chlorure de diallyl-diméthyl-ammonium |
| DMAPM | N-3-diméthylaminopropyl methacrylamide |
| DTPA | Acide diéthylène triamine penta acétique |
| EDX | Microanalyse par énergie dispersive de rayon X |
| FTIR-ATR | Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier couplé à la réflexion totale atténuée |
| HEMA | Hydroxyethylmethacrylate |
| ICP | Spectrométrie par torche à plasma |
| IRM | Imagerie par résonnance magnétique |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| LbL | Layer by Layer |
| MMA | méthylméthacrylate |
| MEB | Microscope électronique à balayage |
| MEDSAH | [2-(methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium hydroxyde |
| MET | Microscope électronique en transmission |
| Mn | Masse molaire moyenne en nombre |
| MTD | Methyltetracyclododecene |
| NaSS | P-styrène sulfonate de sodium |
| NIPam | N-isopropylacrylamide |
| NF | Nanofiltration |
| NMP | N-méthyl-2-pyrrolidone |
| NP | Nanoparticule(s) |
| NPM | Nanoparticule(s) métallique(s) |
| PAH | Poly(hydrochlorure d'allylamine) |
| PAN | Poly(acrylonitrile) |
| PCB | Biphényles polychlorés |
| PDMS | poly(diméthylsiloxane) |
| PEBA | poly(ether-b-amide) |
| PEI | Poly(éthylèneimine) |
| PES | Polyethersulfone |
| PEEKWC | modified polyetheretherketone |
| PGMA | poly(glycidyl methacrylate) |
| PI | poly(imide) |
| PP | Poly(propylène) |
| PPO | Poly(oxyde de propylène) |
| PS | poly(styrène) |
| PSS | Poly(styrène sulfonate de sodium) |
| Psu | Polysulfone |
| PVA | poly(alcool vinylique) |
| PVDF | Poly(fluorure de vinylidène) |

| | |
|-------------------|-------------------------------|
| PVP | Poly(vinylpyrrolidone) |
| ScCO ₂ | CO ₂ supercritique |
| TA | Tensioactif |
| TEOS | tetraethoxysilane |
| THF | Tetrahydrofurane |
| UF | Ultrafiltration |
| UV | Ultraviolet(s) |

